

**[2.2]Paracyclophane als wiederverwendbare Templatmoleküle
bei der topochemischen Reaktionskontrolle in Lösung**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
HOLGER ZITT
aus St. Ingbert

1. Referent: Prof. Dr. H. HOPF

2. Referent: Prof. Dr. W. GRAHN

eingereicht am: 7. Januar 1999

Disputation am: 4. Mai 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1995 bis Juli 1998 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. H. HOPF angefertigt.

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgendem Tagungsbeitrag vorab veröffentlicht:

H. HOPF, H. ZITT,

New pseudo-gem disubstituted [2.2]paracyclophanes as spacer-molecules for topological reaction control in solution (Poster)

11. Vortragstagung der LIEBIG-Vereinigung für Organische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (ORCHEM 98), Bad Nauheim **1998**

Herrn Prof. Dr. H. HOPF danke ich herzlich für den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit und seine wohlwollende Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. H. BOUAS-LAURENT und Herrn Dr. J.-P. DESVERGNE vom Groupe Organique des Laboratoire de Chimie Organique et Organometallique am CNRS sei gedankt für die gute Zusammenarbeit und gastfreundliche Aufnahme in Bordeaux.

Mein Dank gilt weiterhin all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnen möchte ich:

Frau P. HOLBA-SCHULZ und Frau I. RÜBESAMEN für die Aufnahme zahlreicher Hochfeld-NMR-Spektren.

Frau D. DÖHRING, Herrn DR. H.-M. SCHIEBEL sowie Herrn Dr. L. WITTE für die Messung der Massenspektren und GC-MS-Spektren.

Frau K. KADHIM, Frau I. KNUST und Frau R. SABROTZKY für die Aufnahme der IR- bzw. UV/Vis-Spektren.

Frau Dipl.-Chem. I. DIX und Herrn Prof. Dr. P. G. JONES für die Röntgenstrukturanalysen.

Frau T. BORRMANN, Herrn T. GUST und Herrn M. NEUVONEN für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen des OC-F-Praktikums.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Hopf sei gedankt für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft. Herrn Dr. C. BECK und Herrn Dipl. Chem. C. SCHULZ danke ich für die gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit.

Bei Prof. Dr. W. GRAHN möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Dem Land Niedersachsen danke ich für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums.

Meinen Eltern und Großeltern

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	PSEUDO-GEMINALE [2.2]PARACYCLOPHANE ALS WIEDERVERWENDBARE SPACER	6
2.1	Allgemeines zur Synthese von [2.2]Paracyclophanderivaten	6
2.2	Synthese der Spacer	10
2.2.1	[2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (20) – Synthesestrategien	10
2.2.1.1	[2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure (46)	13
2.2.1.2	[2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylazid) (61)	17
2.2.1.3	4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (62) – Synthese und Reaktivität	20
2.2.1.3.1	Umsetzung mit Alkoholen	23
2.2.1.3.2	Umsetzung mit Diisopropylamin	25
2.2.1.3.3	Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid	26
2.2.1.3.4	Hydrolyse/Synthese von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (20)	32
2.2.2	[2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (90a)	33
2.2.2.1	DIELS-ALDER Methode	33
2.2.2.2	Synthese aus dem Aldehyd-Ester 58	36
2.2.3	[2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol (109)	39
2.2.4	[2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd-dihydrazon (112)	41
3	KOVALENTE ANBINDUNG DES ZIMTSÄURECHROMOPHORS	42
3.1	Anbindung über Iminogruppen	42
3.1.1	Synthese und Struktur der Diimine 114 und 118	42
3.1.2	Photophysikalische und photochemische Eigenschaften	45
3.1.2.1	Bestrahlungen im NMR-Röhrchen	45
3.1.2.2	Bestrahlungen mit monochromatischem Licht	48
3.1.3	Synthese und Struktur des Tetraimins 123	50
3.1.4	Photophysikalische Eigenschaften des Tetraimins 123	53
3.1.5	Molecular Modelling Studien	54
3.2	Anbindung über die Thiogruppe	56
3.2.1	Synthese und Struktur des Bis-Zimtsäurethioats 129	56
3.2.2	Bestrahlungen mit polychromatischem Licht	59
3.2.3	Bestrahlungen mit Licht definierter Wellenlänge	61
3.3	Anbindung über die Carbonsäureestergruppe	62
3.3.1	Synthese des Diesters 139a	63
3.3.2	Photochemisches Verhalten von 139a	64
3.4	Anbindung über die Amidogruppe	66
3.4.1	Synthese und Struktur des Bis-Zimtsäureamids 142	67
3.4.2	Photochemisches Verhalten von 142	71
3.4.3	Synthese und Eigenschaften des Photoprodukts 144	75
3.4.4	Abspaltung der β -Truxinsäure (3a) durch saure Hydrolyse von 144	79

4	ANDERE ANBINDUNGSMÖGLICHKEITEN	80
4.1	Kovalente Anbindung des Phenylpropionsäurechromophors	80
4.2	Ionische Anbindung des Zimtsäurechromophors	82
5	ZUSAMMENFASSUNG	87
5.1	Synthese der [2.2]Paracyclophanspacer	87
5.2	Kovalente Anbindung des Zimtsäurechromophors	90
5.3	Ionische Anbindung von <i>trans</i> -Zimtsäure (154a)	93
6	EXPERIMENTELLER TEIL	94
6.1	Arbeitstechniken und Geräte	94
6.2	Bestimmung der Reaktionsquantenausbeuten	97
6.3	Ausgangsverbindungen	99
6.4	Pseudo-geminale [2.2]Paracyclophane als wiederverwendbare Spacer	100
6.4.1	2-Oxo-2-(4-[2.2]paracyclophanyl)ethanoylchlorid (55)	100
6.4.2	[2.2]Paracyclophan-4-carbonylchlorid (56)	101
6.4.3	[2.2]Paracyclophan-4-methylcarboxylat (57)	102
6.4.4	15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (58)	104
6.4.5	[2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure (46)	106
6.4.6	4,15-Bis(azidocarbonyl)-[2.2]paracyclophan (61)	108
6.4.7	4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (62)	110
6.4.8	[2.2]Paracyclophan-4,15-diamin- <i>N</i> 1, <i>N</i> 2-bis(ethylcarbammat) (65)	111
6.4.9	[2.2]Paracyclophan-4,15-diamin- <i>N</i> 1, <i>N</i> 2-bis(isopropylcarbammat) (66)	113
6.4.10	[2.2]Paracyclophan-4,15-diamin- <i>N</i> 1, <i>N</i> 2-bis(<i>N,N</i> -di(1-methyl-ethyl)carboxamid) (68)	115
6.4.11	1,17-Diaza-3,6,9,12,15-tetraoxa-[17.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan-2,16-dion (67)	117
6.4.12	1,3-Diaza-[3.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan-2-on (72)	119
6.4.13	[2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (20)	121
6.4.14	2-Oxa-[3.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan (99)	123
6.4.15	2-({2-[(2-[(2-Propinoyloxy)ethyl]oxy)ethyl]oxy}ethyl)oxyethyl-2-propinoat (95)	125
6.4.16	[2.2]Paracyclophan-bis(methylcarboxylat) (92a-d)	126
6.4.17	[2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd-dihydrazon (112)	128
6.5	Kovalente Anbindung des Zimtsäurechromophors	130
6.5.1	AAV für die Entgasung einer Lösung im NMR-Rohr	130
6.5.2	<i>N</i> 2, <i>N</i> 3-Bis[(<i>E</i> ,2 <i>E</i>)-3-phenylprop-2-enyliden][2.2]paracyclophan-4,15-diamin (114)	130
6.5.3	<i>N</i> -(2,5-Dimethylphenyl)- <i>N</i> -[(<i>E</i> ,2 <i>E</i>)-3-phenyl-2-propenyliden]amin (116)	132
6.5.4	Methyl-(<i>E</i>)-3-(4-aminophenyl)-2-propenoat (117)	134
6.5.5	Methyl-(<i>E</i>)-3-{4-[(<i>E</i>)-1-{15-[(4-[(<i>E</i>)-3-(methyloxy)-3-oxo-1-propenyl]-phenyl]imino)-methyl]-4-[2.2]paracyclophanyl)methyliden)amino}-phenyl}-2-propenoat (118)	135
6.5.6	Tetraimin 123	137
6.5.7	<i>N</i> 1-[(<i>E</i>)-1-(2,5-Dimethylphenyl)methyliden]-4-[(<i>E</i>)-2-(4-[(<i>E</i>)-1-(2,5-dimethylphenyl)-methyliden]amino)phenyl)-1-ethenyl]anilin (125)	139

6.5.8	15-[[<i>(E)</i> -3-Phenyl-2-propenoyl]sulfanyl]-4-[2.2]paracyclophanyl(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenthioat (129)	142
6.5.9	2,5-Dimethylphenyl(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenthioat (131)	144
6.5.10	1,2-Dithia-[2.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan (133)	146
6.5.11	Bis[<i>(E)</i> -3-Phenyl-2-propenyl][2.2]paracyclophan-4,15-dicarboxylat (139a).....	147
6.5.12	Bestrahlung des Diesters 139a in Lösung	149
6.5.13	<i>N</i> 1-(15-[[<i>(E)</i> -3-Phenyl-2-propenoyl]amino]-[2.2]paracyclophan-4-yl)-(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenamid (142)	150
6.5.14	Bestrahlung von Verbindung 142 im Feststoff	152
6.5.15	<i>N</i> 1, <i>N</i> 2-([2.2]Paracyclophan-4,15-diyl)-3,4-diphenyl-1,2-cyclobutan-dicarboxamid (144)	153
6.5.16	3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutandicarbonsäure (β -Truxinsäure) (3a).....	155
6.5.17	<i>N</i> 1-(2,5-Dimethylphenyl)-(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenamid (143)	156
6.6	Andere Anbindungsmöglichkeiten	158
6.6.1	<i>N</i> 1-(15-[[3-Phenyl-2-propinoyl]amino]-[2.2]paracyclophan-4-yl)-3-phenyl-2-propinamid (146)	158
6.6.2	15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenoat (155).....	160
6.6.3	15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-2-carboxybenzoat (157)	162
7	RÖNTGENSTRUKTURANALYTISCHE DATEN	164
7.1	[2.2]Paracyclophan-4,15-diisocyanat (62).....	164
7.2	1,3-Diaza-[3.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan-2-on (72).....	167
7.3	<i>N</i> -(2,5-Dimethylphenyl)- <i>N</i> -[(<i>E</i> ,2 <i>E</i>)-3-phenyl-2-propenyliden]amin (116)	169
7.4	2,5-Dimethylphenyl(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenthioat (131)	171
7.5	<i>N</i> 1-(15-[[<i>(E)</i> -3-Phenyl-2-propenoyl]amino]-4-[2.2]paracyclophanyl)-(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenamid (142).....	173
7.6	<i>N</i> 1-(2,5-Dimethylphenyl)-(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenamid (143).....	178
7.7	15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-(<i>E</i>)-3-phenyl-2-propenoat (155).....	180
7.8	15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-2-carboxybenzoat (157).....	183
8	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	186

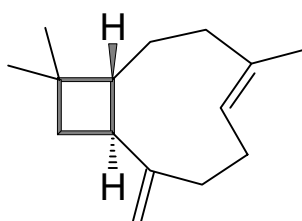
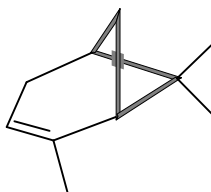
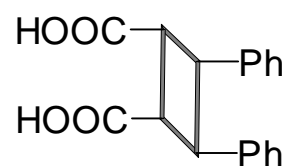
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ac	Acetyl
AM1	Austin Model 1
c	Stoffmengenkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
COSY	Correlated Spectroscopy
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortion Enhancement by Polarization Transfer
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMP	DESS-MARTIN-Periodinan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester/Ethylacetat
exc.	Überschuß
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
PM3	Parametric Method 3
R_f	Ratio of fronts (DC)
RP-HPLC	Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography
TEG	Tetraethylenglycol
TFA	Trifluoroacetic acid, Trifluoressigsäure
η_{25}	Viskosität bei 25 °C [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]
Φ_R	Reaktionsquantenausbeute

1 Einleitung und Problemstellung

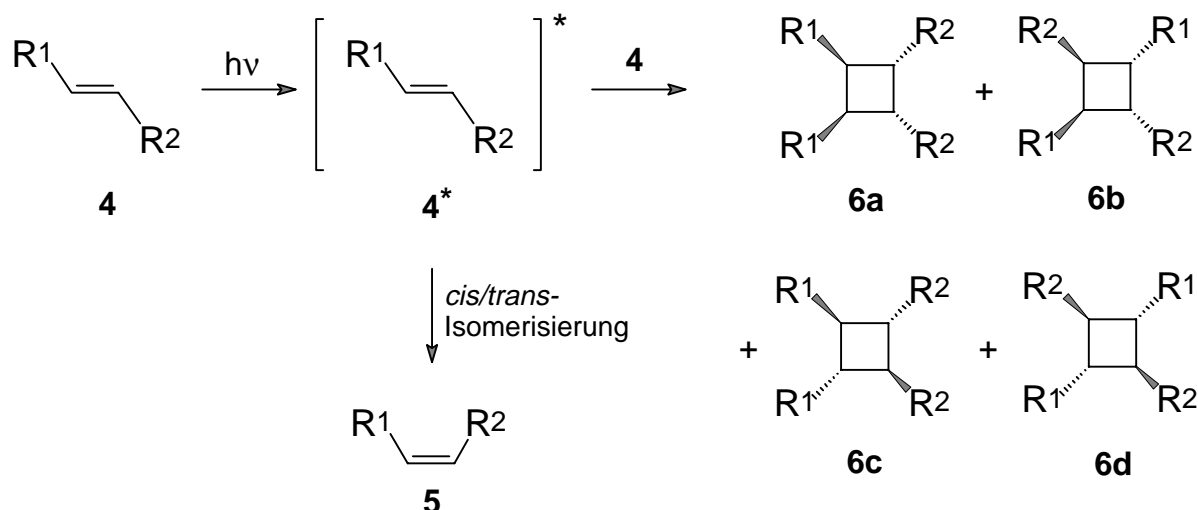
Ein immer noch aktuelles Anliegen der modernen Organischen Chemie ist es, Reaktionen und Methoden zu entwickeln, die einen effizienten Zugang zu Verbindungen definierter Stereokonfiguration erlauben. Die Motivation dazu entstand nicht zuletzt aus dem Bedarf der pharmazeutischen Forschung an enantiomerenreinen Arzneimittelwirkstoffen. In vielen Fällen konnte gezeigt werden, daß die optischen Isomere einer Verbindung unterschiedliche physiologische Wirkungen entfalten^[1].

Cyclobutane sind eine Stoffklasse, die nicht selten in Naturstoffen anzutreffen ist. Beispiele sind das Sesquiterpen Caryophyllen (**1**), das Terpen α -Pinen (**2**) bzw. β -Truxinsäure (**3a**), ein Dimer der Zimtsäure.

**1****2****3a**

Am Beispiel der Cyclobutane läßt sich zeigen, welche Schwierigkeiten bei der Entwicklung diastereo- bzw. enantioselektiver Synthesen auftreten können:

Ein wichtiger Zugang zu Vierringverbindungen ist die photochemische Dimerisierung von Olefinen. Die ersten Experimente dazu wurden bereits im letzten Jahrhundert durchgeführt^[2] und bis heute stellt sie die Methode der Wahl zur Synthese substituierter Cyclobutane dar^[3]. Führt man die Reaktion in Lösung durch, so kommt es neben konkurrierenden Isomerisierungsprozessen^[4] meist unselektiv zur Bildung verschiedener diastereoisomerer Dimere, was unten allgemein am Beispiel eines *trans*-disubstituierten Olefins **4** veranschaulicht ist.



Im Fall der *trans*-Zimtsäure (**4**, R¹ = Ph, R² = COOH) wird bei der Bestrahlung in Lösung keine Photodimerisierung beobachtet, sondern ausschließlich *cis/trans*-Isomerisierung^[5]. Für kristalline Zimtsäurederivate konnte hingegen gezeigt werden, daß eine stereospezifische Photodimerisierung möglich ist, wenn die Moleküle im Kristallgitter geeignet angeordnet sind und der Abstand zwischen den Doppelbindungen 410 pm nicht überschreitet^[6]. Die Nachteile dieser auf den festen Zustand beschränkten *topochemischen Reaktionskontrolle* liegen jedoch auf der Hand: einerseits läßt sich die Morphologie eines Kristalls nicht gezielt beeinflussen^[7] und andererseits ist die Durchführung von Reaktionen an Feststoffen per se mit Problemen verbunden.

Um das Prinzip der topochemischen Reaktionskontrolle auch in Lösung nutzen zu können, muß an die Stelle des Kristallgitters ein Hilfs- oder Spacermolekül als ordnungsstiftende Komponente treten, das unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil ist. Dieses sollte die ungesättigten Substrate so orientieren, daß ihre Bewegungsfreiheit eingeschränkt ist und entsprechend stereoselektiv Photodimere gebildet werden können. In der Literatur wurden einige Beispiele für solche Spacer vorgestellt, vor allem für die Dimerisierung von zimtsäureanalogen Verbindungen^[8].

Ein geeigneter Spacer für die topochemische Reaktionskontrolle in Lösung ist das [2.2]Paracyclophan (**7**) (Abbildung 1). Der Kohlenwasserstoff **7** ist ein starres und gespanntes Molekül. Die Spannung kommt in der ungewöhnlichen Länge der

Ethanobrücken (157 pm im Gegensatz zu 154 pm in Ethan), insbesondere aber in der wannenartigen Deformation der Benzolringe^[9] zum Ausdruck. Der räumliche Abstand der Ringkohlenstoffe ist kleiner als der VAN-DER-WAALS-Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten im Graphit (335.4 pm^[10]). Dies führt zu einer Überlappung der π -Systeme des oberen und unteren Rings. Außerdem verhindert die Kürze der Ethanobrücken die gegenseitige Rotation der beiden Benzolringe in **7**.

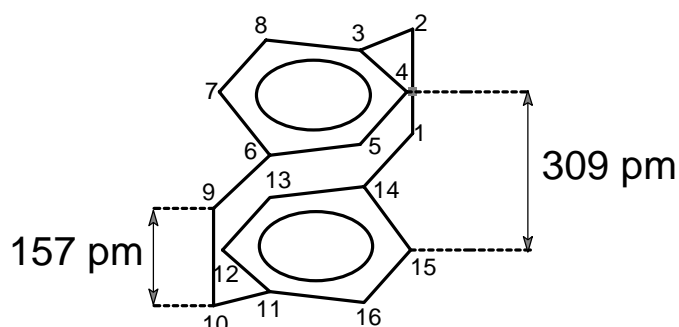
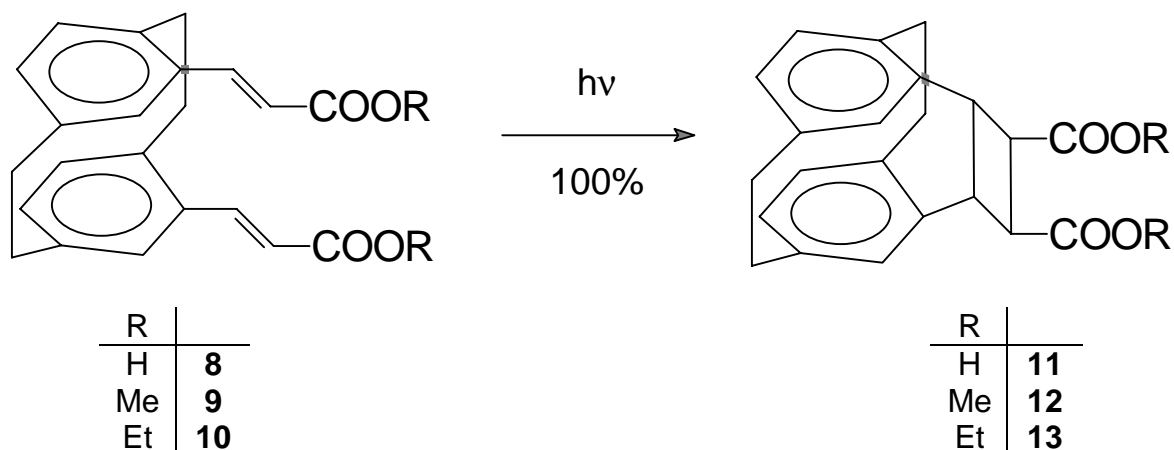


Abb. 1: [2.2]Paracyclophan (**7**); Struktur und konventionelle Nummerierung der C-Atome.

Bei den sogenannten Cinnamophanen **8-10** sind die photoaktiven Gruppen in 4,15- bzw. *pseudo-geminaler* Position an das [2.2]Paracyclophangerüst gebunden. Durch Röntgenstrukturanalysen konnte gezeigt werden, daß die reaktiven Doppelbindungen mit einem Abstand der Doppelbindungszentren von 336 pm (Verbindung **8**) und 358 pm (Verbindung **9**) parallel zueinander orientiert sind. Durch diese ideale Anordnung werden bei Bestrahlung, z. B. in ethanolischer Lösung, stereospezifisch und in hohen Ausbeuten [2+2]-Cycloaddukte gebildet. Die Quantenausbeute für die Photoreaktion des Ethylesters **10** zum Cycloaddukt **13** liegt mit $\Phi_R = 0.8$ außergewöhnlich hoch^[11].



Eine präparative Nutzung dieses Konzepts bei der rationellen Synthese diastereomerenreiner Cyclobutane war bisher jedoch nicht möglich, da der Vierring in den Verbindungen **11-13** untrennbar über zwei CC- σ -Bindungen an den [2.2]Paracyclophanspacer gebunden ist. Eine reversible Anbindung der olefinischen Gruppen an das Cyclophangerüst würde dieses zu einem wiederverwendbaren Spacer aufwerten und einen neuartigen Zugang zu Cyclobutanderivaten eröffnen. Ein mit geeigneten funktionellen Gruppen in *pseudo-geminaler* Position disubstituiertes [2.2]Paracyclophan (**16**) könnte die Funktion eines solchen Spacers übernehmen (Abbildung 2).

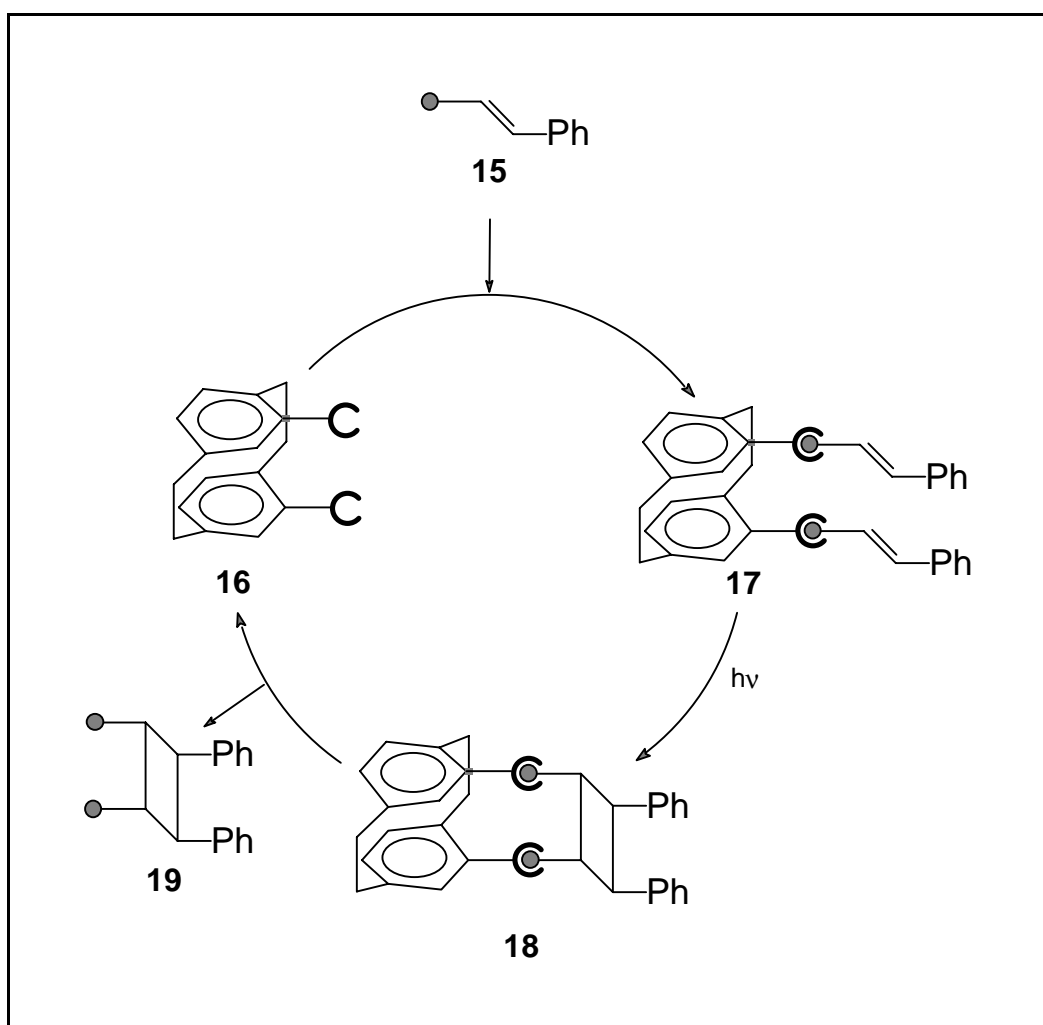


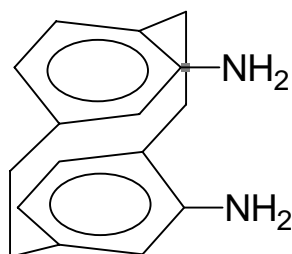
Abb. 2: Konzept eines wiederverwendbaren [2.2]Paracyclophanspacers **16**.

Die Bindung des Substrats **15** an den Spacer **16** könnte kovalenter oder nichtkovalenter (beispielsweise ionischer) Natur sein, wobei das Addukt **17** in letzterem Fall im Kristall bestrahlt werden müsste. Nach der photochemischen

Verknüpfung der Doppelbindungen in **17** wird Verbindung **18** erhalten. Aus dieser kann, unter Rückgewinnung des [2.2]Paracyclophan-Templats **16**, das Cyclobutan-derivat **19** freigesetzt werden.

Ziele der vorliegenden Arbeit waren deshalb:

- Synthesen *pseudo-geminal* disubstituierter [2.2]Paracyclophane vom Typ **16** zu entwickeln bzw. zu optimieren. Eine zentrale Rolle sollte dabei die Darstellung des noch nicht bekannten [2.2]Paracyclophan-4,15-diamins (**20**) einnehmen.



20

- Kovalente bzw. ionische Addukte **17** herzustellen sowie deren Struktur aufzuklären.
- Die photochemische Reaktivität der Verbindungen **17** zu untersuchen.
- Geeignete Reaktionsbedingungen für eine Abspaltung der Cyclobutanverbindung **19** vom Photoaddukt **18** zu finden, um den Spacer **16** möglichst quantitativ zurückzugewinnen.

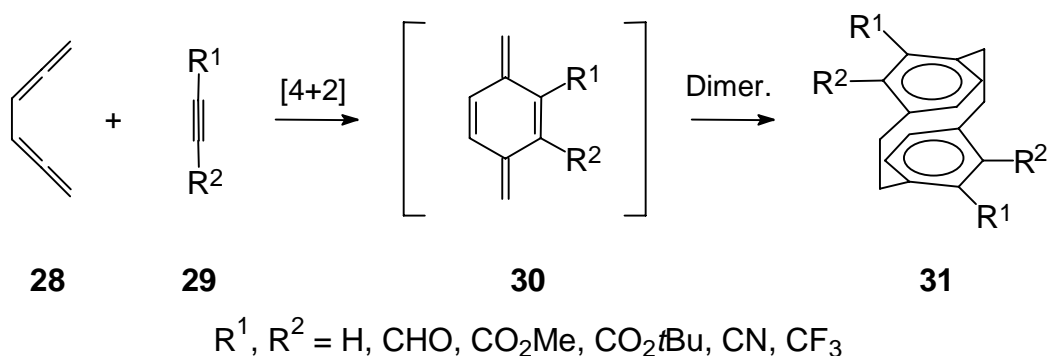
2 Pseudo-geminale [2.2]Paracyclophane als wiederverwendbare Spacer

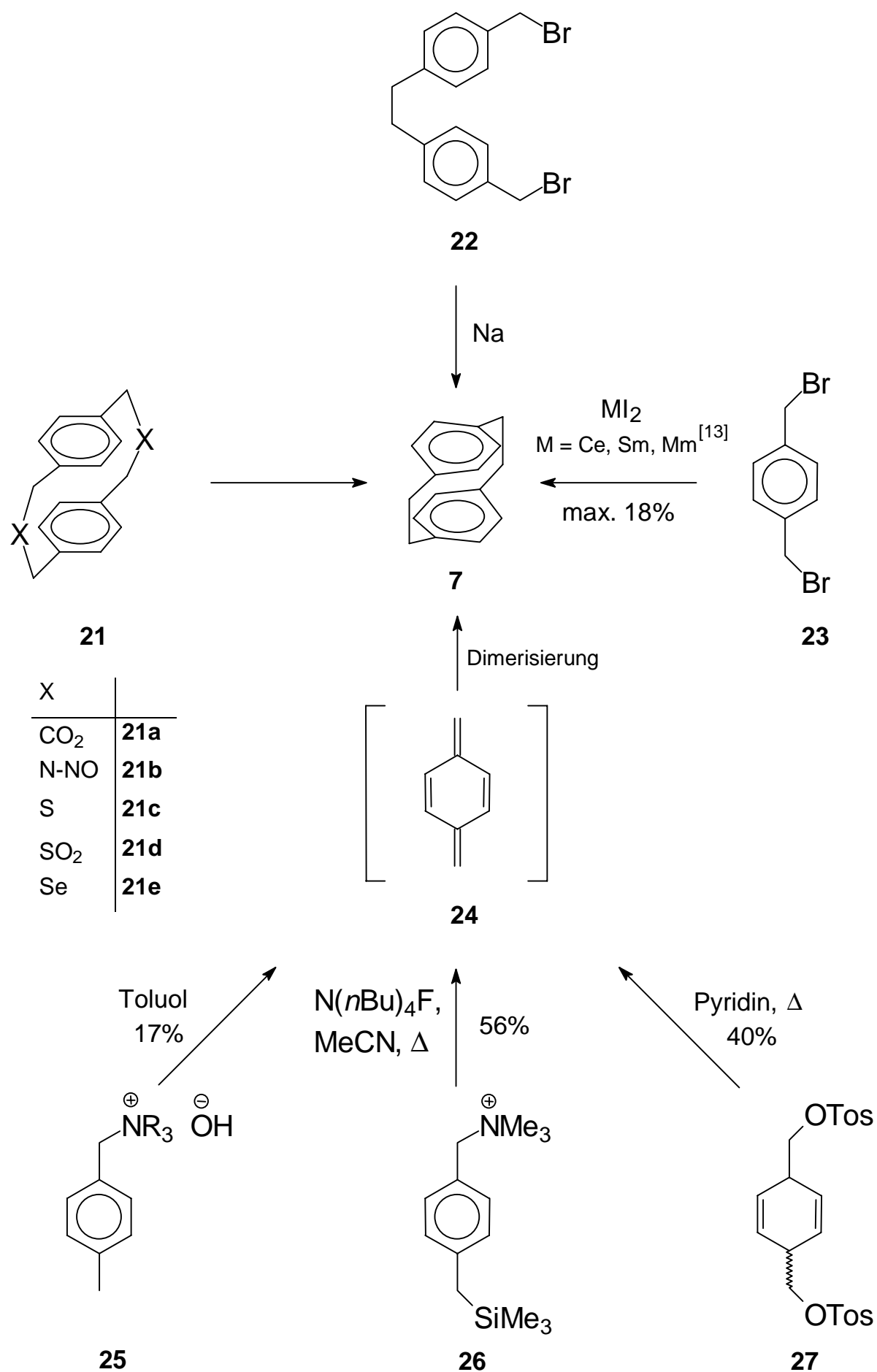
2.1 Allgemeines zur Synthese von [2.2]Paracyclophanderivaten

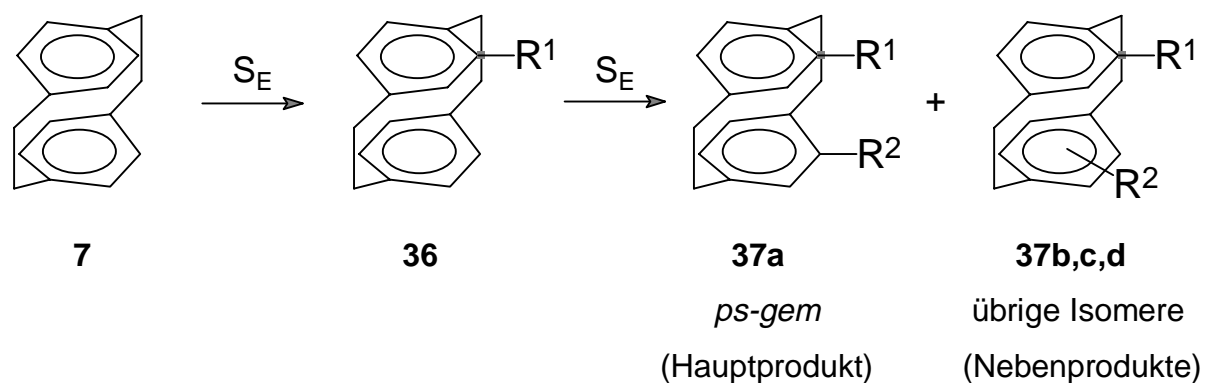
Seit es 1951 CRAM und STEINBERG erstmals gelungen war, [2.2]Paracyclophan (**7**) gezielt aus 1,2-Bis(4-brommethylphenyl)ethan (**22**) durch WURTZ-Kupplung herzustellen^[12], wurden zahlreiche Darstellungsmethoden für Verbindung **7** entwickelt. Diese können in vier Gruppen eingeteilt werden:

Neben der *intramolekularen Cyclisierung von 1,2-Diarylethanen*, wie z.B. der schon erwähnten Umsetzung von **22** zu **7**, findet man in der Literatur *die direkte Kupplung von Dibromxylole* mit einem Überschuß von Lanthanoidiodiden (siehe Formelschema auf der folgenden Seite). Ausgehend von α,α' -Dibrom-*p*-xylol (**23**) konnte [2.2]Paracyclophan (**7**) in maximal 18% isolierter Ausbeute erhalten werden^[13].

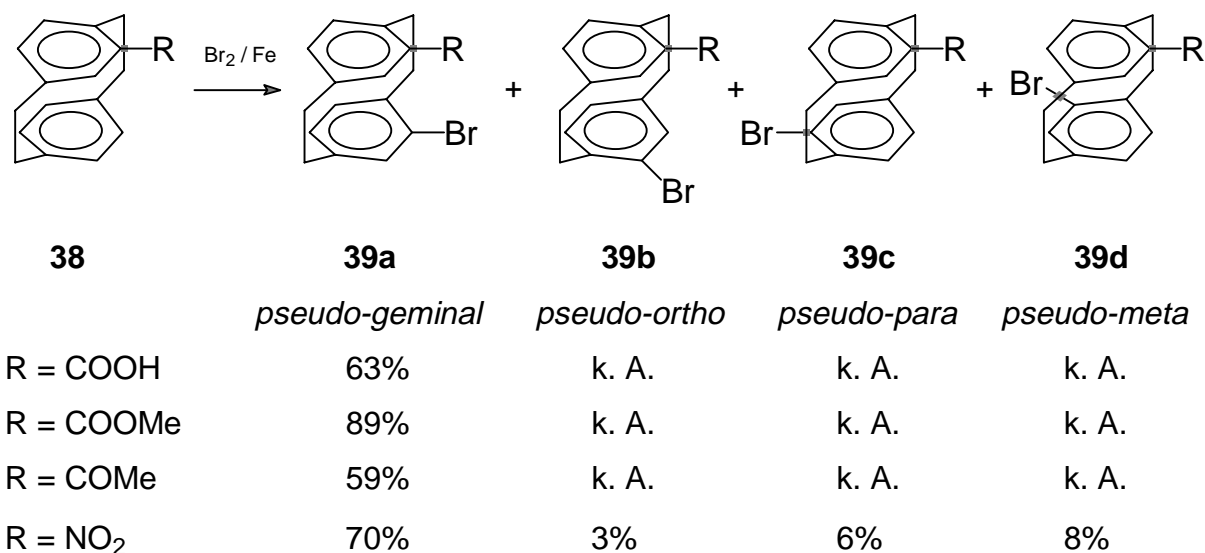
Ein weiterer Zugang zu **7** besteht in der *Dimerisierung von hochreaktivem *p*-Benzochinodimethan* (**24**), das in situ aus geeigneten Vorstufen (**25-27**) erzeugt werden kann^[14]. Die HOFMANN-1,6-Eliminierung des quartären Ammoniumsalzes **25** in siedendem Toluol unter Zusatz von Phenothiazin als Inhibitor gilt als Standardmethode zur Synthese von [2.2]Paracyclophan^[15]. Wird die *p*-Benzochinodimethan-Zwischenstufe durch eine vorgelagerte DIELS-ALDER-Reaktion von 1,2,4,5-Hexatetraen (**28**) mit entsprechend substituierten Alkinen **29** erzeugt, erhält man einen eleganten Zugang zu di- bzw. tetrasubstituierten [2.2]Paracyclophanderivaten (**31**)^[16].





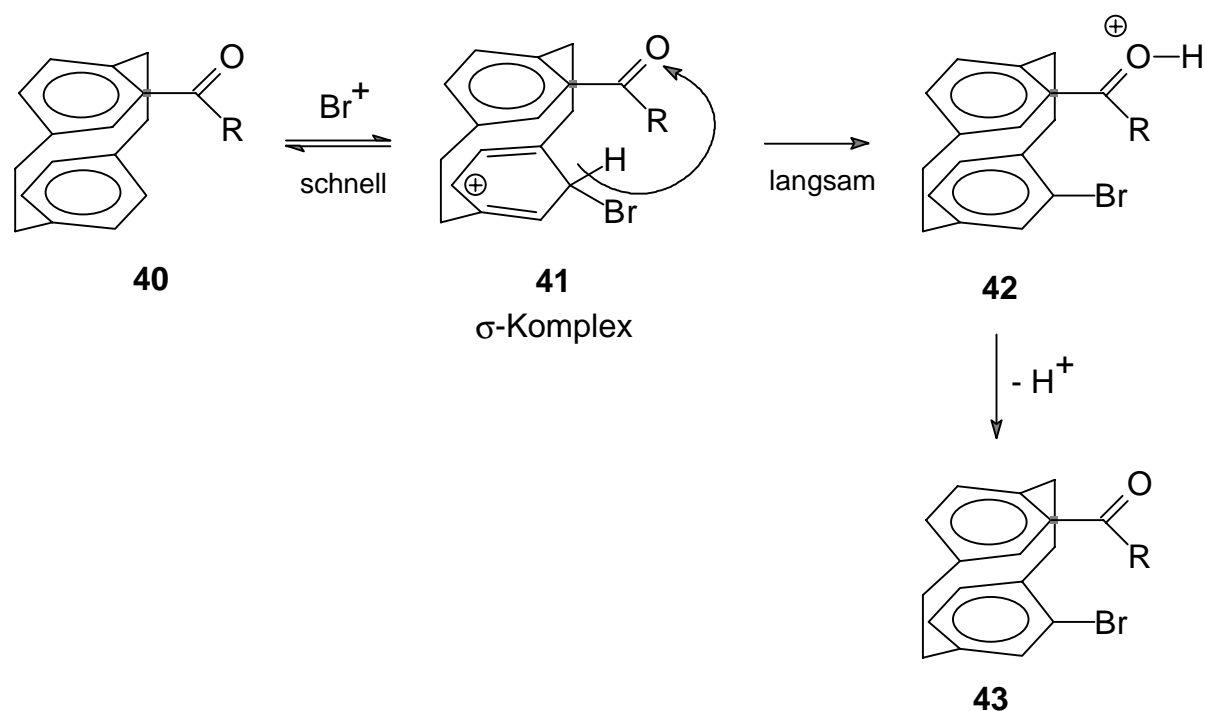


Dieses Konzept erscheint um so geeigneter, da in der Literatur regioselektiv *pseudo-geminal* verlaufende electrophile Zweitsubstitutionen, wie z.B. die Bromierung monosubstituierter Paracyclophane^[22], beschrieben wurden.



Gemeinsames Strukturelement der Substituenten R ist die Carbonylfunktion, wobei die Nitrogruppe als Hetero-Carbonylrest aufgefaßt werden kann.

Der sogenannte transanular direkte Einfluß eines solchen Substituenten bei der electrophilen Zweitsubstitution wurde mechanistisch dahingehend gedeutet, daß der sauerstoffhaltige Substituent als intramolekular wirkende Base bei dem geschwindigkeitsbestimmenden interanularen Protonentransfer (**41** → **42**) fungiert.

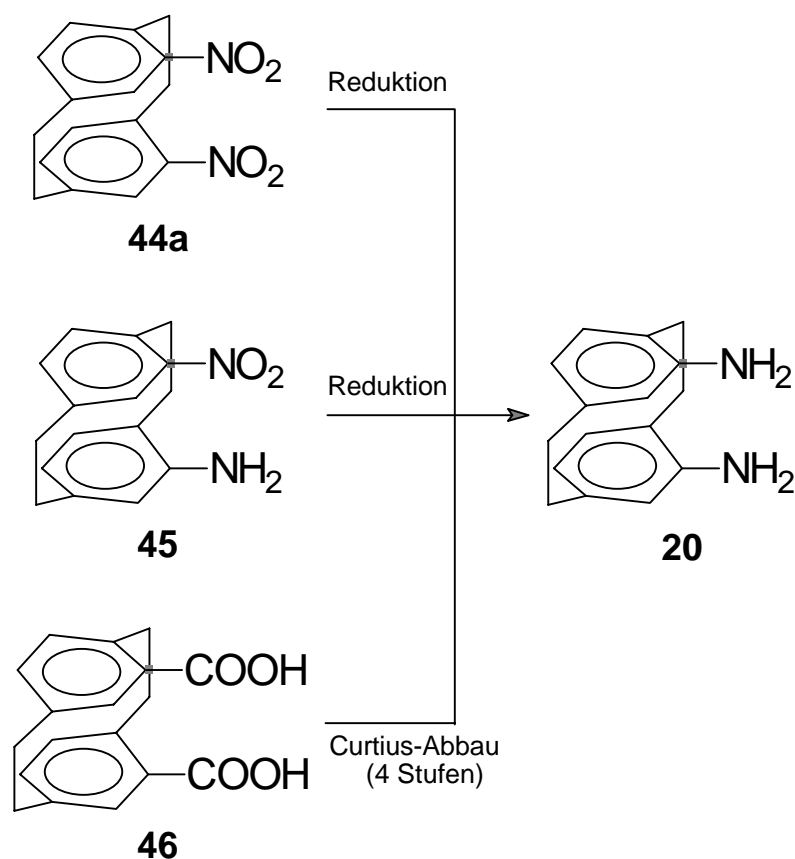


Basierend auf diesen Überlegungen wurden Synthesen für verschiedene *pseudo-geminal* disubstituierte [2.2]Paracyclophanderivate entwickelt.

2.2 Synthese der Spacer

2.2.1 [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (20) – Synthesestrategien

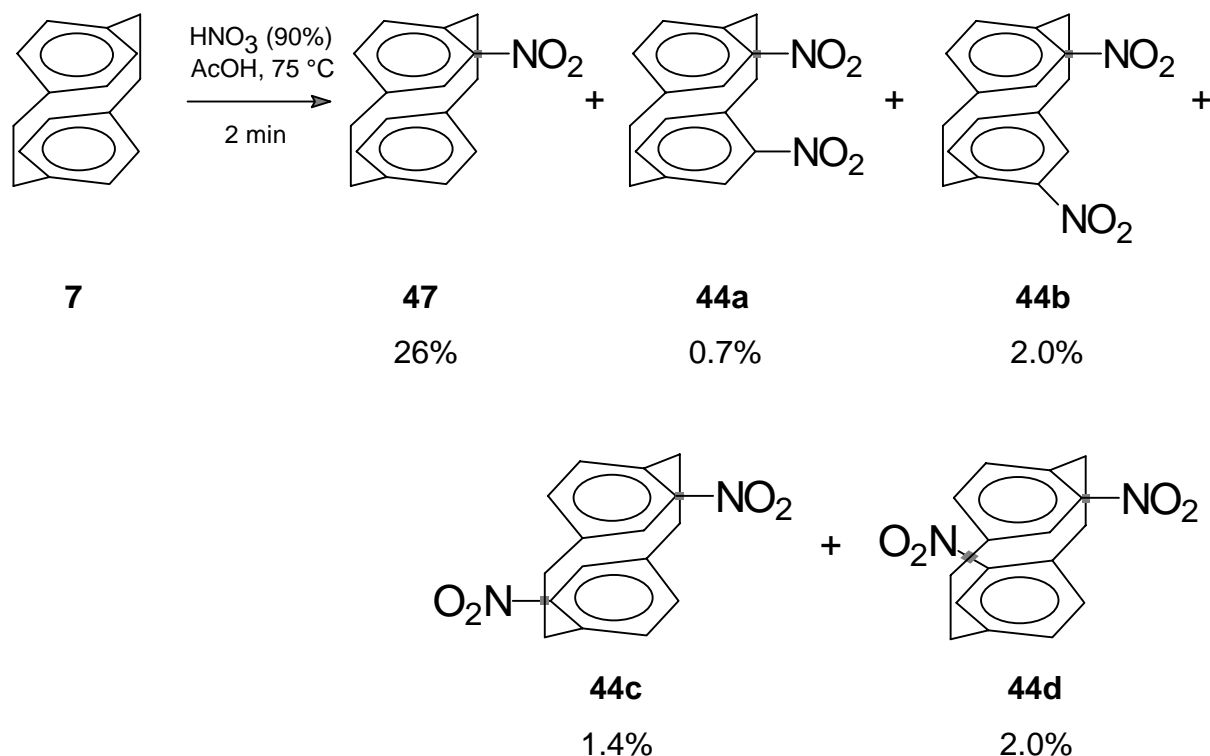
In der Literatur findet man drei interessante Verbindungen, die sich sehr gut als Vorstufen zur Herstellung des Diamins **20** anbieten.



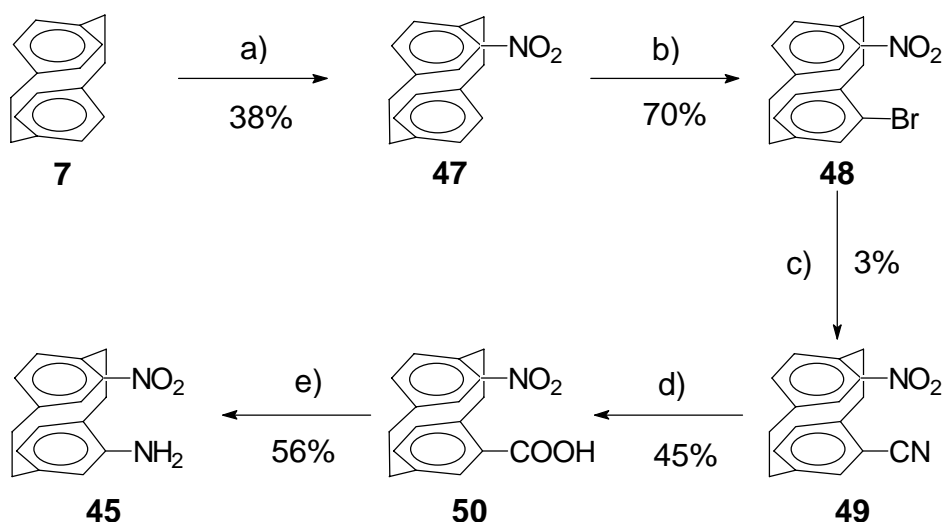
Primäre aromatische Amine werden gewöhnlich durch Reduktion aus den leicht zugänglichen Nitroderivaten synthetisiert^[23]. Es liegt deshalb nahe, zur Herstellung des Diamins **20** von 4,15-Dinitro-[2.2]paracyclophan (**44a**), bzw. 15-Nitro-[2.2]paracyclophan-4-amin (**45**) auszugehen. Eine andere Möglichkeit wäre, die Dicarbonsäure **46** über einen CURTIUS-Abbau zu **20** umzusetzen (siehe Abschnitt 2.2.1.1, S. 13). Die literaturbekannten Synthesen von **44a**, **45** bzw. **46** aus [2.2]Paracyclophan (**7**) lassen jedoch sehr schnell erkennen, daß die Dicarbonsäure **46** die weitaus am besten zugängliche potentielle Vorstufe darstellt.

Die Nitrierung von [2.2]Paracyclophan (**7**) wurde in den fünfziger und sechziger Jahren von CRAM untersucht^[24].

Eine Suspension von **7** in heißer Essigsäure wurde mit einem Überschuß rauchender Salpetersäure versetzt. Durch längere Reaktionszeiten konnte die niedrige Gesamtausbeute an dinitrierten Spezies (**44a-d**) mit insgesamt 6.1% nicht erhöht werden, vielmehr stieg der Anteil an nicht identifizierbaren Produkten.



Die gleichen Autoren synthetisierten das *pseudo-geminale* Nitro-amino-[2.2]paracyclophan (**45**), das aber noch schlechter als die Dinitro-Verbindung **44a** zugänglich ist. Nach einer 5-stufigen Synthesesequenz erhielten sie das gewünschte Produkt **45** in einer Gesamtausbeute von lediglich 0.2 %^[25].

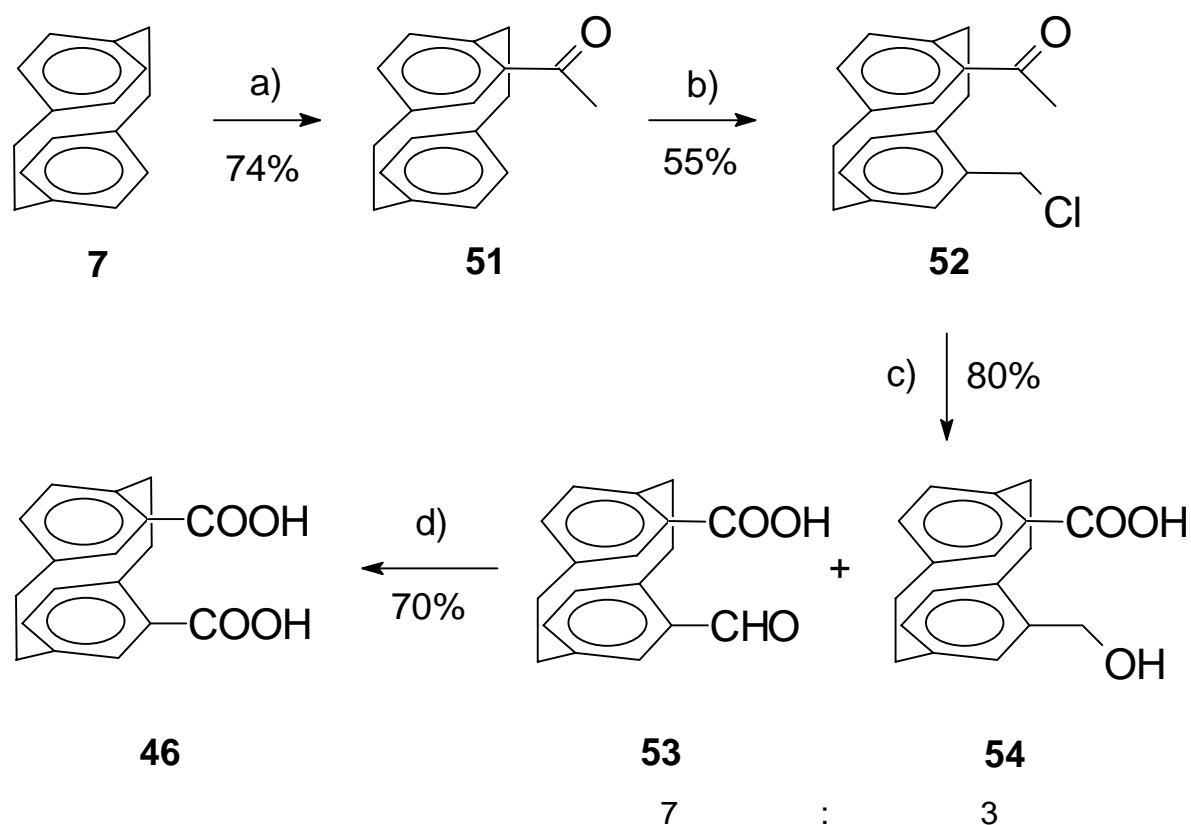


a) AcOH , HNO_3 (rauch.), 70°C , 1.5 min; b) Fe/Br_2 , CH_2Cl_2 , Δ , 50 min; c) 1. CuCN , N-Methylpyrrolidon, 205°C , 24 h, 2. FeCl_2 , $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, 60°C , 30 min; d) AcOH/HCl (konz.), Δ , 9 d; e) 1. $\text{SOCl}_2/\text{Benzol}$, Δ , 15 min, 2. Aceton, $\text{NaN}_3/\text{H}_2\text{O}$, $0^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 3. Toluol, Δ , 20 min, 4. HCl (konz.), Δ , 30 h, 5. CHCl_3 , $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ (10%), Δ , 5 min

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß 4,15-Dinitro-[2.2]paracyclophan (**44a**), bzw. 15-Nitro-[2.2]paracyclophan-4-amin (**45**) als Ausgangsverbindungen für eine rationelle Synthese von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) ausscheiden. Weitaus einfacher kann hingegen die *pseudo-geminale* Dicarbonsäure **46** hergestellt werden.

2.2.1.1 [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure (**46**)

Mitte der siebziger Jahre wurde erstmals eine Synthese von **46** aus [2.2]Paracyclophan (**7**) beschrieben^[26].

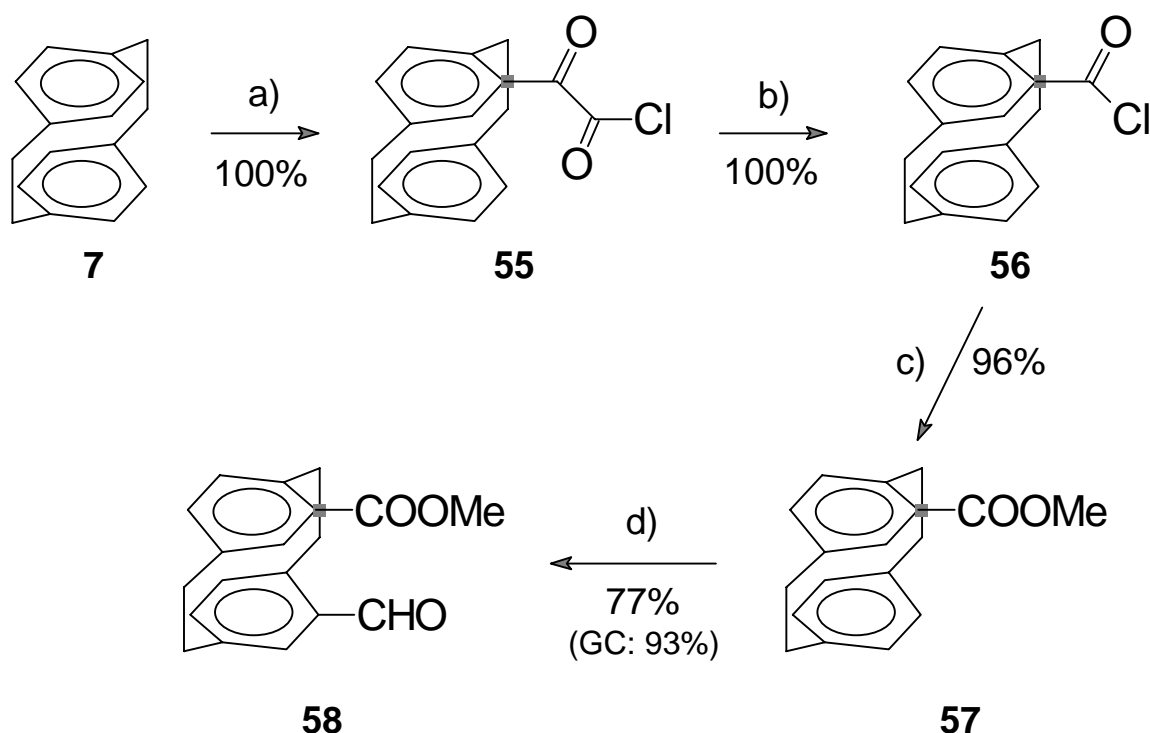


a) $\text{MeCOCl}/\text{AlCl}_3$, CH_2Cl_2 , $-50\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow -20\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; b) $(\text{CH}_2\text{O})_n/\text{HCl}$ (konz.), $55\text{ }^\circ\text{C}$, 3.75 h; c) KOH/Br_2 , $\text{H}_2\text{O}/1,4\text{-Dioxan}$, Raumtemp., 17 h; d) KMnO_4 , $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ (20%), $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp.

Zuerst wurde das nach einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung erhaltene 4-Acetyl-[2.2]paracyclophan (**51**) einer regioselektiven Chlormethylierungsreaktion mit Paraformaldehyd in konzentrierter Salzsäure unterworfen. Das so erhaltene *pseudo-geminale* Acetyl-chlormethylderivat **52** wurde durch Bromoformabbau weiter umgesetzt, wonach die Carbonsäuren **53** und **54** isoliert werden konnten. Ohne weitere Trennung wurde aus diesem Stoffgemisch nach Oxidation mit Kaliumpermanganat im basischen Medium die Dicarbonsäure **46** gewonnen.

Ein Schwachpunkt dieser Synthesesequenz ist sicher die Chlormethylierung von **51**. Die erzielten Ausbeuten unterlagen Schwankungen, da der Erfolg der Reaktion stark davon abhängt, wie fein pulverisiert das Edukt **51** eingesetzt wird. Die von den Autoren angegebenen 55% stellen einen Mittelwert aus drei Experimenten dar. Die Gesamtausbeute, mit der die Dicarbonsäure **46** erhalten wurde (23% bezogen auf **7**), ist eher als moderat zu bezeichnen; außerdem wurde **46** in einem Reinheitsgrad erhalten, der keine korrekte Verbrennungsanalyse zuließ. Reinigungsversuche durch Umkristallisation, Sublimation bzw. Chromatographie schlugen fehl^[27].

Durch eine neue Synthese, die im zentralen Schritt über eine regioselektive RIECHE-Formylierung^[28] verläuft, konnten die oben genannten Mängel beseitigt werden.

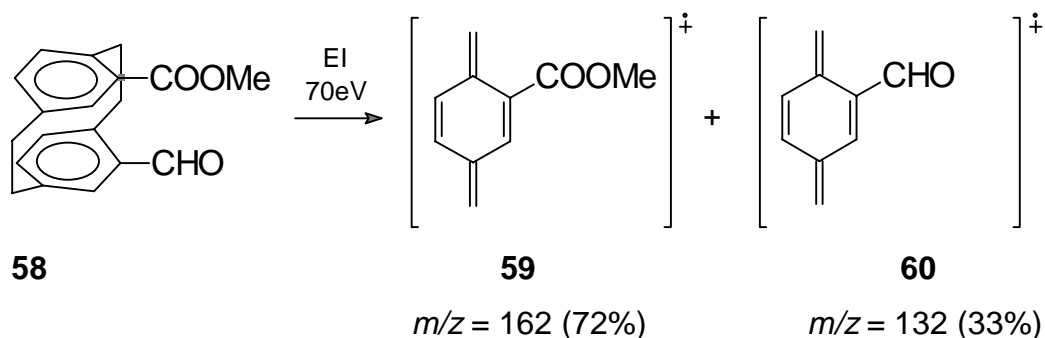


a) $(\text{COCl})_2/\text{AlCl}_3$, $-10\text{ }^\circ\text{C} - -5\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min; b) PhCl , Δ , 40 h; c) $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Δ , 90 h; d) $\text{TiCl}_4/\text{CH}_3\text{-O-CHCl}_2$, CH_2Cl_2 , $-10\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$, 16 h

[2.2]Paracyclophan-4-methylcarboxylat (**57**) kann in exzellenter Ausbeute nach drei einfachen Schritten aus [2.2]Paracyclophan (**1**) synthetisiert werden^[29] (siehe Abschnitte 6.4.1–6.4.3, S. 100–104). Dabei wird **57** in abs. Dichlormethan mit Titanatetrachlorid und Dichlormethyl-methylether bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt (siehe Abschnitt 6.4.4, S. 104). Die nach einer Filtration über Kieselgel erhaltene Lösung enthielt laut gaschromatographischer Analyse knapp 93% des *pseudo-geminalen* Aldehyd-esters **58**. Weitere 5% dieses Gemischs bestanden aus den übrigen drei isomeren Formylierungsprodukten, die über ihr Massenspektrum (GC-MS) identifiziert wurden. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt, sodaß Verbindung **58** in 77% Ausbeute isoliert werden konnte. Sublimation dieses Materials im Hochvakuum bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte einen weißen mikrokristallinen Feststoff, für den eine korrekte Verbrennungsanalyse erhalten wurde.

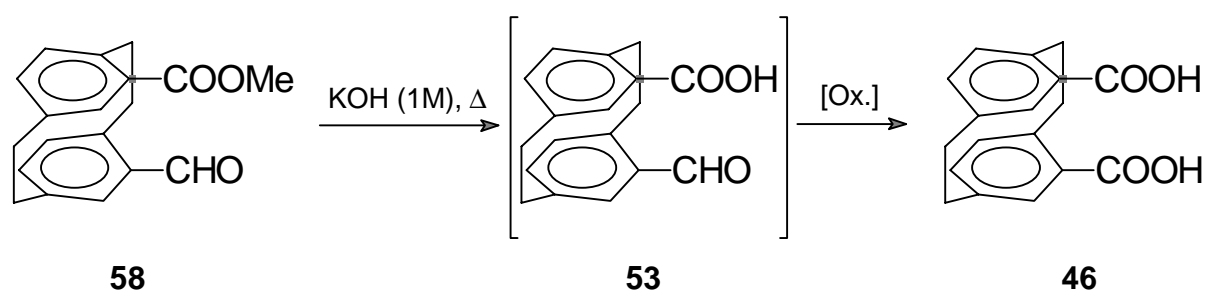
Charakteristische Signale im ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3 -Lösung) dieser Verbindung sind die beiden Singulets bei $\delta = 9.92$ (CHO) und $\delta = 3.82$ (COOCH_3). Im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum beobachtet man die beiden am weitesten nach tiefem Feld verschobenen Signale bei $\delta = 167.0$ (COOCH_3) und $\delta = 190.6$ (CHO). Wie für unsymmetrisch disubstituierte [2.2]Paracyclophanderivate zu erwarten, treten 12 Signale im aromatischen Bereich ($\delta = 130.8, 133.7, 134.4, 135.7, 136.0, 136.1, 136.5, 138.1, 139.7, 140.1, 142.1$ und 143.5) und 4 Signale im Bereich der Ethano-Brückenkohlenstoffe ($\delta = 31.1, 34.6, 34.7$ und 35.0) auf. Der Methylkohlenstoff der Estergruppe tritt bei $\delta = 51.9$ in Resonanz.

Im Massenspektrum wird als intensivstes Signal der Molpeak bei $m/z = 294$ detektiert, sowie die typischen *p*-Benzochinodimethan-Fragmentationenpeaks^[30] bei $m/z = 162$ (**59**, 72%) und $m/z = 132$ (**60**, 33%).



Charakteristische Absorptionen im IR-Spektrum (KBr-Preßling) von Verbindung **58** sind die intensiven Banden bei 1683 cm^{-1} bzw. 1711 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen der beiden Carbonylgruppen zugeordnet werden können.

Die [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure (**46**) kann aus **58** nach basischer Verseifung der Methylestergruppe gefolgt von Oxidation der Aldehydfunktion erhalten werden. Für die Oxidationen wurden verschiedene Reagenzien untersucht (Tabelle 1).



Tab.1: Oxidation des Aldehyd-Esters **58**.

[Ox.]	Ausbeute an 53	Ausbeute an 46
KMnO ₄ (4 eq), 0 °C; Raumtemp., 26 h	27 % ^{a)}	73 % ^{a)}
AgNO ₃ (10 eq); Raumtemp., 49 h	67 % ^{a)}	33 % ^{a)}
H ₂ O ₂ (40 eq), 10 °C; Raumtemp., 6 d	0 % ^{b)}	95 % ^{b)}

a) Die Bestimmung der Zusammensetzung der Produktgemische aus **53** und **46** erfolgte mittels ¹H NMR-Spektroskopie

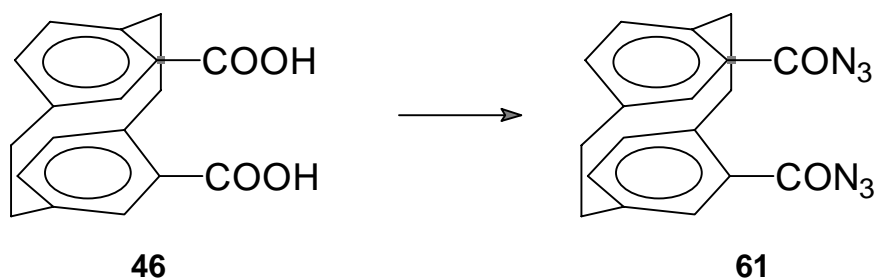
b) isolierte Ausbeute

Benutzt man Wasserstoffperoxid als Oxidationsreagenz, so fällt **46** nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch aus (siehe Abschnitt 6.4.5, S. 106). Vorteile dieser Methode sind die einfachere Reaktionsaufarbeitung und die größere Reinheit, in der Verbindung **46** isoliert wird. Die spektroskopischen Daten des so erhaltenen Materials stimmen mit den Literaturangaben überein^[31]. Setzt man eine reine Probe von Verbindung **58** wie oben beschrieben um, so erhält man ohne weitere Aufreinigung eine analysenreine Probe der Disäure **46**.

Obwohl die optimierte Synthese von [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure (**46**) über 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (**58**) eine Stufe länger ist als die literaturbekannte Methode^[26], konnte die Gesamtausbeute an **46** bezogen auf eingesetztes [2.2]Paracyclophan (**7**) verdreifacht werden (69%).

2.2.1.2 [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylazid) (**61**)

Der erste Schritt zur Umwandlung einer Carbonsäure in das entsprechende Amin über einen CURTIUS-Abbau ist die Derivatisierung zum Carbonsäureazid, das aus dem Carbonsäurechlorid und Natriumazid erhalten werden kann. In Tabelle 2 sind die verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgeführt, denen die Dicarbonsäure **46** unterworfen wurde, um zum [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylazid) (**61**) zu gelangen.

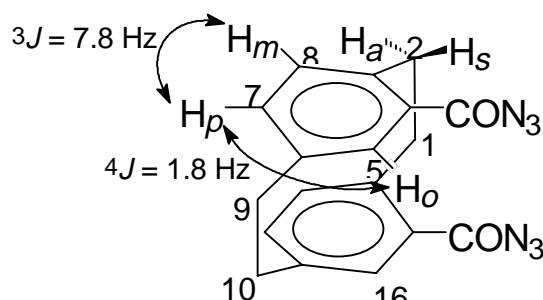


Die Umsetzung von **46** mit Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen *N,N*-Dimethylformamid^[32] hat sich dabei als bester Zugang zum Dicarbonsäuredichlorid erwiesen. Daraus kann mit einer wäßrigen Lösung eines zehnfachen Überschusses Natriumazid in Aceton bei 0 °C Verbindung **61** praktisch quantitativ erhalten werden.

Tab. 2: Synthese des Dicarbonsäurediazids **61** aus der Dicarbonsäure **46**.

Reaktionsbedingungen	Äq. NaN ₃	Isol. Ausbeute 61 , [%]
1) NEt ₃ , Raumtemp. 2) Cl-CO ₂ Et, 0 °C, 30 min 3) NaN ₃ /H ₂ O, 0 °C, 3 h	37	24
1) SOCl ₂ /DMF, Δ, 1h 2) NaN ₃ , Aceton/H ₂ O; 0 °C → Raumtemp., 30 min	2	31–34
1) SOCl ₂ /DMF, Δ, 1h 2) NaN ₃ , Aceton/H ₂ O; Raumtemp., 2 h	10	75
1) SOCl ₂ /DMF, Δ, 1h 2) NaN ₃ , Aceton/H ₂ O; 0 °C, 2 h; Raumtemp., 1h	10	85
1) SOCl ₂ /DMF, Δ, 1h 2) NaN ₃ , Aceton/H ₂ O; 0 °C, 40 min	10	96

Wie erwartet unterscheidet sich das ¹H NMR-Spektrum ([D₆]DMSO-Lösung) des Diazids **61** nur geringfügig von dem der Dicarbonsäure **46**. Durch die Spiegelebene σ_h, parallel zu den Sechsringen durch das Molekül verlaufend, resultiert ein einfacheres Signalmuster.

Abb. 3: Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen in **61**.

Für die insgesamt sechs an den Aromaten gebundenen Protonen werden deswegen nur drei Resonanzlinien beobachtet: Die zu den Carbonsäureazidsubstituenten *meta*-ständigen Protonen H_m an C-8 bzw. C-13 erscheinen als Dublett bei δ = 6.79 (Kopplungskonstanten siehe Abbildung 3). Die beiden H_p-Protonen an C-7 bzw. C-12

koppeln mit H_m und H_o und erscheinen deshalb als Doppeldublett bei $\delta = 6.87$. Die *ortho*-ständigen Protonen H_o (C-5, C-16) sind durch negativ-induktive bzw. negativ-mesomere Effekte der Carbonylsubstituenten am stärksten entschirmt und liefern das am weitesten nach tiefem Feld verschobene Signal bei $\delta = 7.10$ (Dublett). Betrachtet man die Wasserstoffatome an den Ethanobrücken, so manifestiert sich eine Besonderheit vieler *pseudo-geminal*-disubstituierter [2.2]Paracyclophane: Durch die räumliche Nähe zu den Carbonylsubstituenten sind die dazu *syn*-ständigen Protonen H_s an C-1 bzw. C-2 im Gegensatz zu den übrigen Brückenwasserstoffen tieffeldverschoben (Multipllett $\delta = 3.99\text{--}4.11$). Im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum findet man aufgrund der Molekülsymmetrie sechs Signale im aromatischen Bereich ($\delta = 129.9, 133.7, 136.7, 138.3, 140.2$ und 142.7) sowie zwei Signale für die Methylenprotonen der Brücken ($\delta = 33.4$ und 33.9). Die Carbonyl-Kohlenstoffatome C-17 und C-18 erscheinen als Singulett bei $\delta = 172.2$.

Das Massenspektrum von Verbindung **61** zeigt als Peak höchster Masse den wenig intensiven Molpeak bei $m/z = 346$ (2%). Weitere typische Fragmente liegen bei $m/z = 318$ [$M^+ - N_2$], $m/z = 290$ [$M^+ - 2N_2$] und $m/z = 145$ [$M^+/2 - N_2$] (Basispeak).

Ein Hinweis auf die Azidogruppe findet sich im IR-Spektrum von **61**: Im Bereich kumulierter Doppelbindungen befindet sich eine sehr intensive charakteristische Absorption bei 2141 cm^{-1} . Zwei weitere intensive Banden bei 1686 cm^{-1} bzw. 1671 cm^{-1} können als Carbonyl-Valenzschwingungen interpretiert werden.

[2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylazid) (**61**) kann in Form eines amorphen Feststoffs von fahlgelber bis elfenbein-weißer Farbe isoliert werden, der bei $102\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt (N_2 -Entwicklung). Nach Beendigung der Gasentwicklung erstarrt die Schmelze wieder und schmilzt erneut bei $140\text{ }^\circ\text{C}$. Zusammen mit dem Fragmentierungsmuster im Massenspektrum bestätigt diese thermische Labilität das Vorhandensein der Carbonylazidfunktion. Wegen dieser Instabilität bei höheren Temperaturen konnte Verbindung **61** weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren gereinigt werden. Bei der Chromatographie an Kieselgel bzw. neutralem Aluminiumoxid fand ebenfalls Zersetzung statt, weshalb keine korrekte Elementaranalyse von **61** erhalten werden konnte. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch eine Präzisionsmasse bestätigt (siehe Abschnitt 6.4.6, S. 108).

2.2.1.3 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) – Synthese und Reaktivität

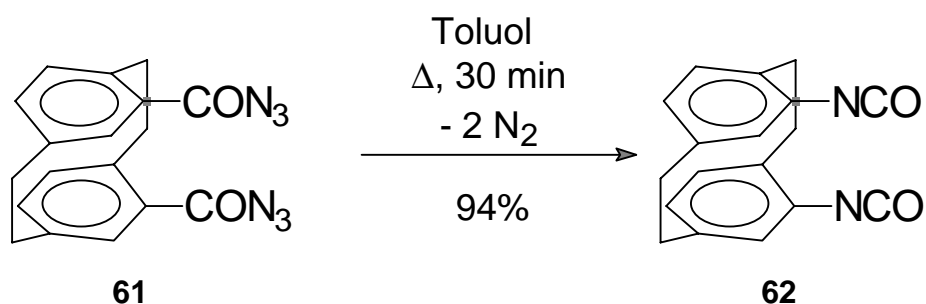
Erhitzt man [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylazid) (**61**) 1 h auf 110 °C, so erhält man einen hellbraunen Feststoff, der im Gegensatz zum Dicarbonsäurediazid **61** in Chloroform bzw. Dichlormethan löslich ist. Eine dünnschichtchromatographische Analyse dieses Materials zeigt nur einen Fleck bei $R_f = 0.8$ ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$).

Im ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3 -Lösung) findet man ein ähnliches Signalmuster wie bei **61**, wobei sich die Lage der Multipletts geändert hat. Im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum fehlt das Signal für den Carbonylazidkohlenstoff bei $\delta = 172.2$.

Im Massenspektrum wird ein Molpeak bei $m/z = 290$ (32%) und der Basipeak bei $m/z = 145$ detektiert. Das IR-Spektrum weist keine Carbonylbande mehr auf, jedoch eine sehr intensive Absorption im charakteristischen Bereich der Heterokumulenenvalenzschwingungen bei 2283 cm^{-1} .

Die oben geschilderten Sachverhalte deuten darauf hin, daß Verbindung **61** beim Erhitzen unter Abspaltung von 2 Äquivalenten Stickstoff zum 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) eine zweifache CURTIUS-Umlagerung^[33] eingegangen ist.

Wiederholt man das Experiment mit einer Suspension von **61** in Toluol und erhitzt unter Rückfluß, so erhält man ein Material, das die gleichen spektroskopischen Eigenschaften aufweist (siehe Abschnitt 6.4.7, S. 110).



Diese Variante der Reaktionsführung ermöglicht auch Umsetzungen im Multigrammaßstab, da einerseits eine homogene Durchmischung der Suspension, z.B. durch magnetisches Rühren, möglich ist und andererseits durch die konstante

Siedetemperatur des Toluols eine einheitliche Wärmetönung des Reaktionsgemischs gewährleistet ist.

Durch Sublimation des Rohprodukts konnte zum einen Verbindung **62** in analysenreiner Form erhalten werden, zum anderen konnten Einkristalle isoliert werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten (siehe Abbildung 4 und Abschnitt 7.1, S. 164).

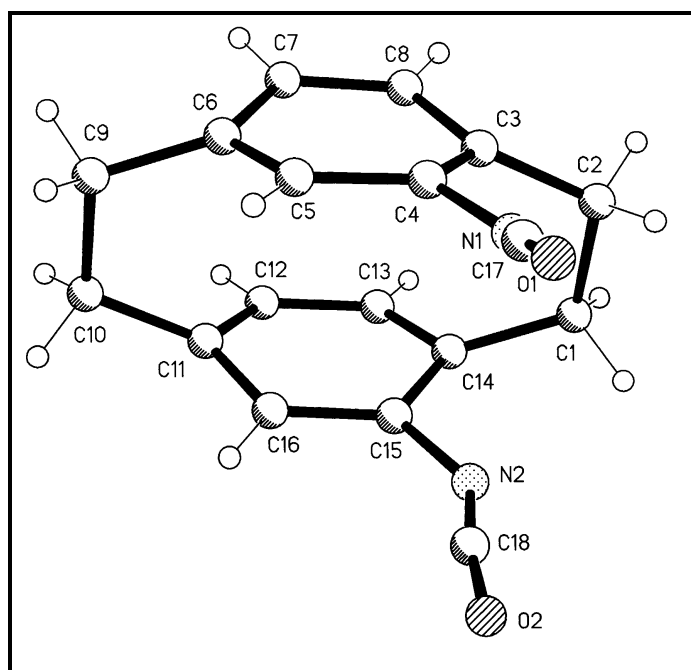


Abb. 4: Struktur von **62** im Kristall.

Das so sublimierte 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) kristallisierte in Form farbloser Rhomben vom Schmelzpunkt 153 °C (monoklines Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$). Die beiden funktionellen Gruppen kommen sich aufgrund des *pseudo-geminalen* Substitutionsmusters sehr nah. So beträgt die intramolekulare Distanz zwischen den beiden an den Aromaten gebundenen Stickstoffatomen 319.4 pm. Mit wachsendem Abstand zum [2.2]Paracyclophan-Gerüst wird auch der Abstand der entsprechenden Atome in der Isocyanatogruppe größer ($d(\text{C17}-\text{C18}) = 367.3$ pm, $d(\text{O1}-\text{O2}) = 411.1$ pm). Die Längen der NC- bzw. CO-Doppelbindungen in **62** weichen nicht bzw. nur unwesentlich von denen in anderen aromatischen Diisocyanaten ab (siehe Abbildung 5). Mit 170.6 ° gegenüber 173.0 ° in 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (**63**) bzw. 1,5-Diisocyanatonaphthalin (**64**) ist die Isocyanatogruppe in Verbindung **62** am Kohlenstoff etwas gewinkelter.

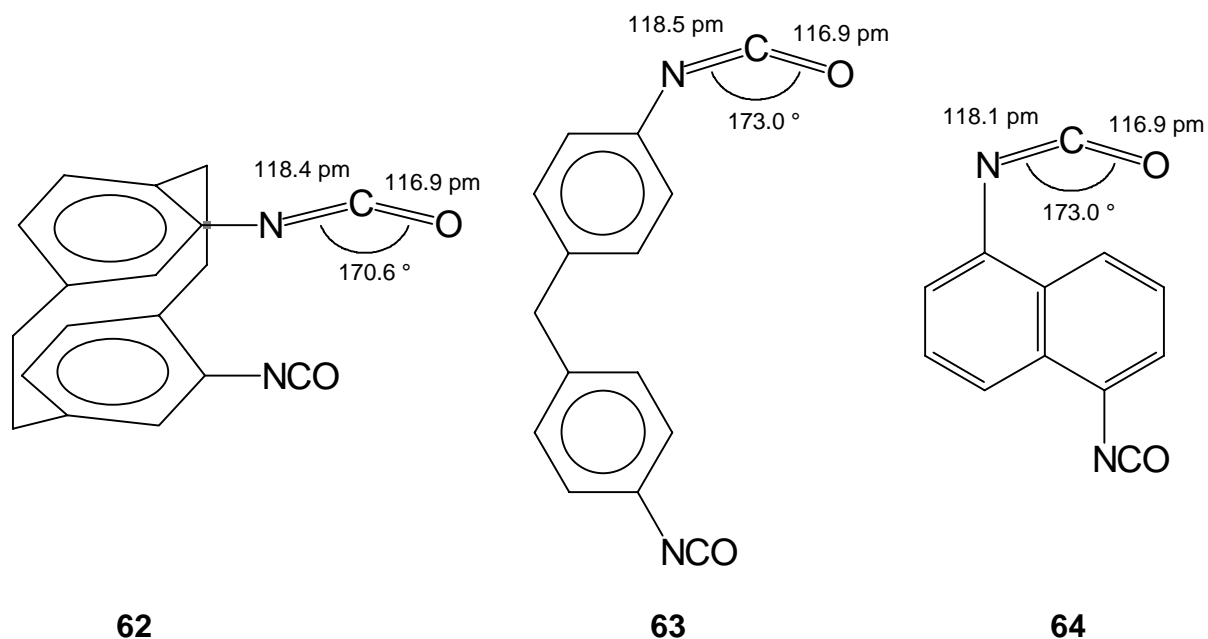


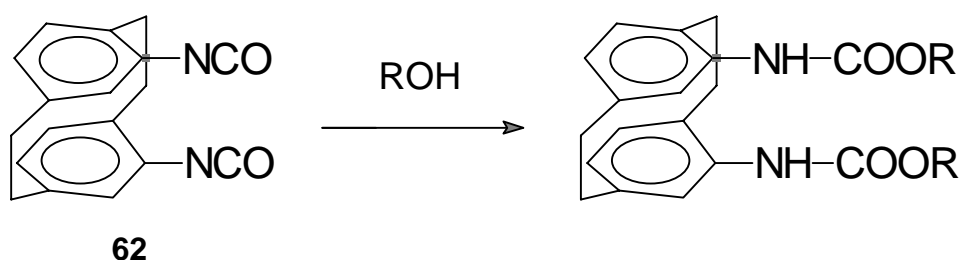
Abb. 5: Vergleich der Geometrien der Isocyanatogruppe von 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**), 4,4'-Methylenediphenyldiisocyanat (**63**) und 1,5-Diisocyanatonaphthalin (**64**).

Organische Isocyanate sind schon seit Mitte des letzten Jahrhunderts bekannt^[34] und haben vor gut 50 Jahren durch die Entdeckung des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens^[35] wesentliche Bedeutung als Vorstufen für die industrielle Kunststoffproduktion (Polyharnstoffe, Polyurethane) erlangt. Dies ist zweifelsohne der außergewöhnlichen Reaktivität der Isocyanatogruppe mit einer Vielzahl von Substraten zuzuschreiben^[36].

Es erscheint deshalb sinnvoll, die Reaktivität des neuen Diisocyanats **62** zu untersuchen, um eventuelle Besonderheiten aufzudecken, die beispielsweise aus der räumlichen Nähe der beiden NCO-Substituenten resultieren könnten.

2.2.1.3.1 Umsetzung mit Alkoholen

Erhitzt man eine Suspension des Diisocyanats **62** in absolutem Ethanol unter Rückfluß, so ist nach DC-Analyse bereits nach 30 min kein Edukt mehr detektierbar ($R_f = 0.8$; SiO_2 , CH_2Cl_2). Ein neuer Fleck bei $R_f = 0.1$ deutet auf ein Reaktionsprodukt höherer Polarität hin. Dabei handelt es sich um das Diethyldicarbamat **65**.



R		Ausbeute
Et	65	86%
<i>i</i> Pr	66	51%

Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohmaterials an Kieselgel (Eluens: Dichlormethan/EE 1:1) konnte **65** in Form eines farblosen amorphen Feststoffs vom Schmelzpunkt 178 °C in 86% Ausbeute isoliert werden (siehe Abschnitt 6.4.8, S. 111).

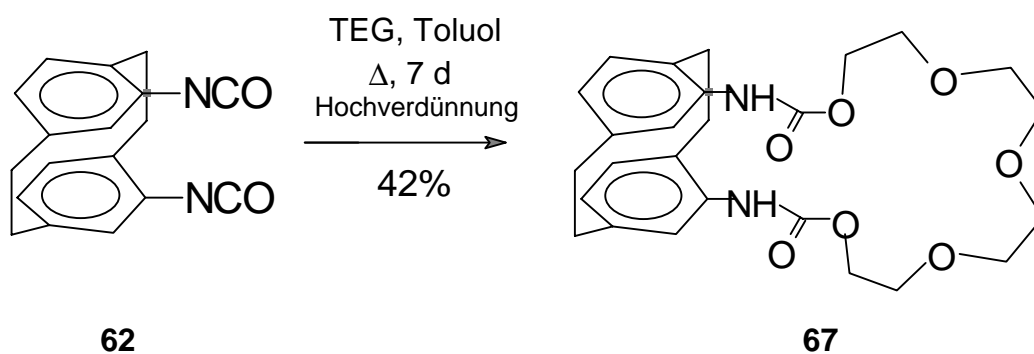
Das ^1H NMR-Spektrum von Verbindung **65** unterscheidet sich im wesentlichen von dem des Ausgangsmaterials **62** durch neue Signale bei $\delta = 1.32$ (Triplett, OCH_2CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), $\delta = 4.23$ (Quartett, OCH_2CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz) und $\delta = 6.88$ (breites Singulett, NH , mit D_2O austauschbar). Das protonenentkoppelte ^{13}C NMR-Spektrum weist zusätzlich drei charakteristische Singulettts bei $\delta = 14.6$ (OCH_2CH_3), 61.2 (OCH_2CH_3) sowie 154.7 ($\text{C}=\text{O}$) auf.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak bei $m/z = 382$ (42%) weitere Signale charakterischer Fragmentationen bei $m/z = 337$ [$\text{M}^+ - \text{OEt}$], 191 [$\text{M}^+/2$] und 146 [$\text{M}^+/2 - \text{OEt}$].

Auffällig intensive Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **65** liegen bei 3304 cm^{-1} (NH-Valenzschwingung), 1727 cm^{-1} bzw. 1687 cm^{-1} (CO-Valenzschwingung). Über diese spektroskopischen Daten hinaus konnte die Zusammensetzung von Verbindung **65** durch eine Elementaranalyse abgesichert werden.

Das Diisopropyl-dicarbamat **66** kann auf analoge Weise dargestellt werden. Die hierfür erforderlichen längeren Reaktionszeiten (3 h Rückfluß) liegen darin begründet, daß die Isocyanatogruppe aufgrund sterischer Effekte von primären Alkoholen schneller angegriffen wird als von sekundären Alkoholen^[37]. Die spektroskopischen Daten von **66** sind im experimentellen Teil aufgeführt (siehe Abschnitt 6.4.9, S. 113).

Mit einem geeigneten zweiwertigen Alkohol sollten sich die beiden funktionellen Gruppen in Verbindung **62** intramolekular verbinden lassen. Tatsächlich erhält man nach Reaktion von **62** mit Tetraethylenglycol (TEG) in siedendem Toluol unter Hochverdünnungsbedingungen^[38] den [2.2]Paracyclophanyl-kronenether **67** in guter Ausbeute. Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt werden (Eluens: EE).



Man isoliert so einen farblosen Feststoff ($R_f = 0.3$; SiO_2 , EE), der bei $119\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt. Daß es sich dabei tatsächlich um Verbindung **67** handelt, wird durch die spektroskopischen Daten belegt (siehe Abschnitt 6.4.11, S. 117):

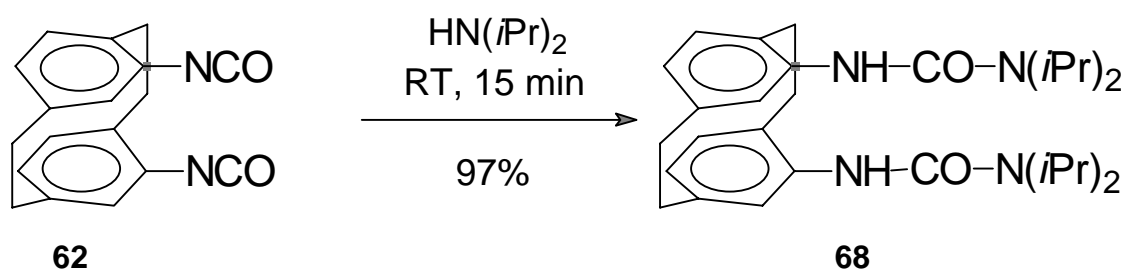
Neben einem breiten Singulett bei $\delta = 6.99$ (NH) treten im ^1H NMR-Spektrum der Verbindung drei neue Multipletts bei $\delta = 3.67\text{--}3.76$ (8H), $3.79\text{--}3.81$ (4H) und $4.28\text{--}4.36$ (4H) auf, die den 16 Kronenetherprotonen zugeordnet werden können. Analog

findet man im DEPT-Spektrum des ^{13}C NMR-Experiments neben den beiden Signalen der Paracyclophan-Ethanobrücken-Kohlenstoffatome vier weitere Signale sekundärer Kohlenstoffatome bei $\delta = 64.7, 69.6, 70.8$ und 70.9 , den Kronenether-Methylenkohlenstoffen entsprechend. Ein Singulett bei $\delta = 154.5$ im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum kann schließlich der Resonanz der Carbonyl-Kohlenstoffatome zugeschrieben werden.

Ein auffälliges Charakteristikum im Massenspektrum ist neben dem Basispeak des Molekülions bei $m/z = 484$ die Abwesenheit von *p*-Benzochinodimethan-Fragmenten, was typisch für dreifach überbrückte Cyclophane ist.

2.2.1.3.2 Umsetzung mit Diisopropylamin

Wie nach den in Abschnitt 2.2.1.3.1 (S. 23) beschriebenen Ergebnissen zu erwarten war, reagiert 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) mit einem Überschuß eines sekundären Amins unter Addition von zwei Äquivalenten der Stickstoffverbindung. Rührt man das Diisocyanat in Diisopropylamin bei Raumtemp., so ist die Reaktion bereits nach 15 min beendet (DC-Kontrolle: $R_f = 0.67$; $\text{SiO}_2, \text{Et}_2\text{O}$).



Die größere Reaktivität des Amins im Vergleich zu den Alkoholen mit sterisch weniger aufwendigen Substituenten ist dabei der größeren Nucleophilie des Aminstickstoffs zuzuschreiben. Der Bis-Harnstoff **68** wurde durch seine spektroskopischen Daten identifiziert (siehe Abschnitt 6.4.10, S. 115):

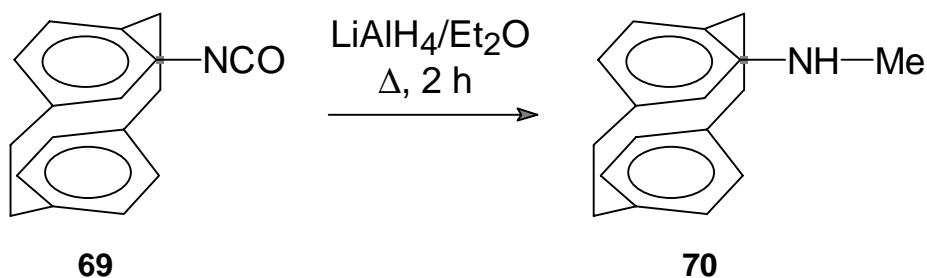
Im ^1H NMR-Spektrum von **68** werden als neue Signale zwei Dubletts ($^3J = 6.8$ Hz) bei $\delta = 1.24$ bzw. 1.33 registriert (jeweils 12H). Durch die Nähe zu der prochiralen

Carbonylgruppe sind die beiden Methylgruppen einer Isopropylfunktion diastereotop und daher nicht mehr chemisch äquivalent. Die vier Methin-Wasserstoffatome der Isopropylgruppen erscheinen als Septett bei $\delta = 3.93$, und ähnlich wie bei den Urethanen **65-67** tritt das NH-Proton bei $\delta = 6.74$ (breites Singulett) in Resonanz. Als Charakteristika im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum werden erwartungsgemäß für die beiden chemisch nicht äquivalenten Methyl-Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen zwei Singulets bei $\delta = 21.2$ und 22.1 gefunden, neben Signalen bei $\delta = 45.5$ (Methin-Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen) sowie $\delta = 156.2$ (Carbonyl-Kohlenstoffe).

Das Massenspektrum zeigt u.a. den Molpeak bei $m/z = 492$ (68%), das Signal für das entsprechende *p*-Benzochinodimethanfragment bei $m/z = 246$ (30%) und den Basispeak bei $m/z = 43$ (C_3H_7^+ Fragmentation aus der Isopropylgruppe). Im IR-Spektrum von **68** ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial **62** die intensive Isocyanatobande verschwunden, wohingegen im Bereich der Carbonylvalenzschwingung zwei intensive Absorptionen bei 1677 cm^{-1} und 1614 cm^{-1} auftreten.

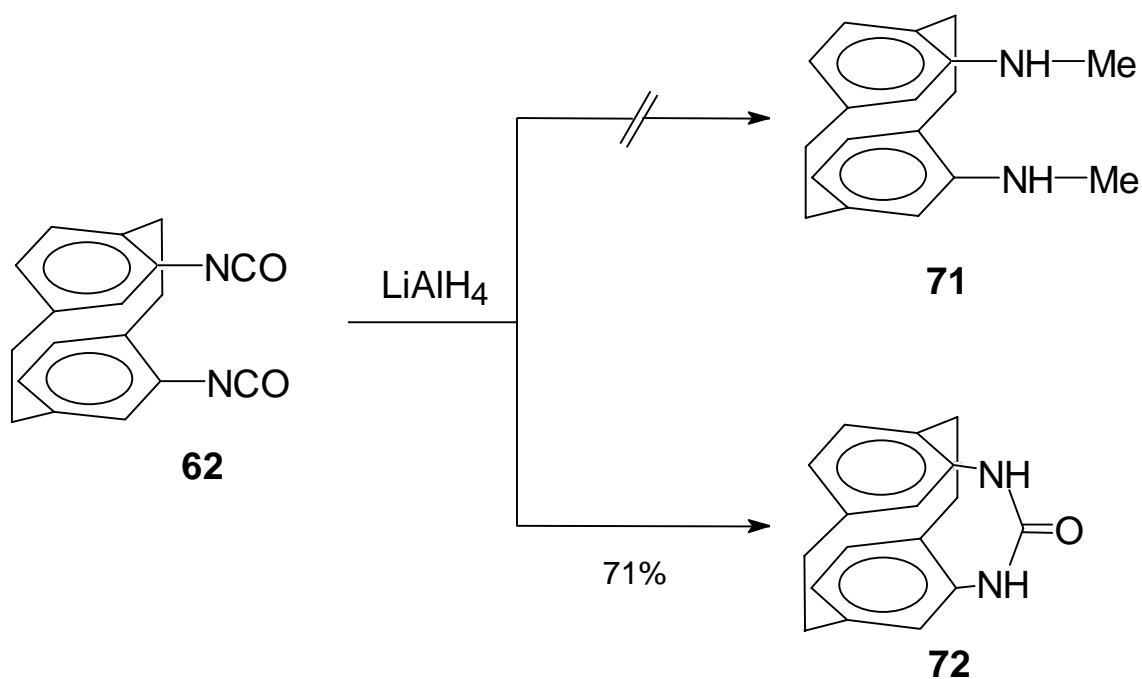
2.2.1.3.3 Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Durch Reduktion mit komplexen Hydriden können aus Isocyanaten die entsprechenden Methylaminoderivate erhalten werden. Dies konnte auch am [2.2]Paracyclophan-System bei der Reaktion des 4-Isocyanato-[2.2]paracyclophans (**69**) mit Lithiumaluminiumhydrid gezeigt werden^[39].



Analog sollte eine Reduktion des 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophans (**62**) zu Verbindung **71** führen. Erhitzt man das Diisocyanat **62** in Diethylether (bzw. THF) mit

einem vierfachen Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid, so isoliert man nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisieren des Rohprodukts aus CHCl_3/EE (1:1) einen farblosen Feststoff mit dem Schmelzpunkt $95\text{ }^\circ\text{C}$, dessen spektroskopische Daten gegen die Entstehung des Methylamins **71** sprechen (siehe Abschnitt 6.4.12, S. 119).

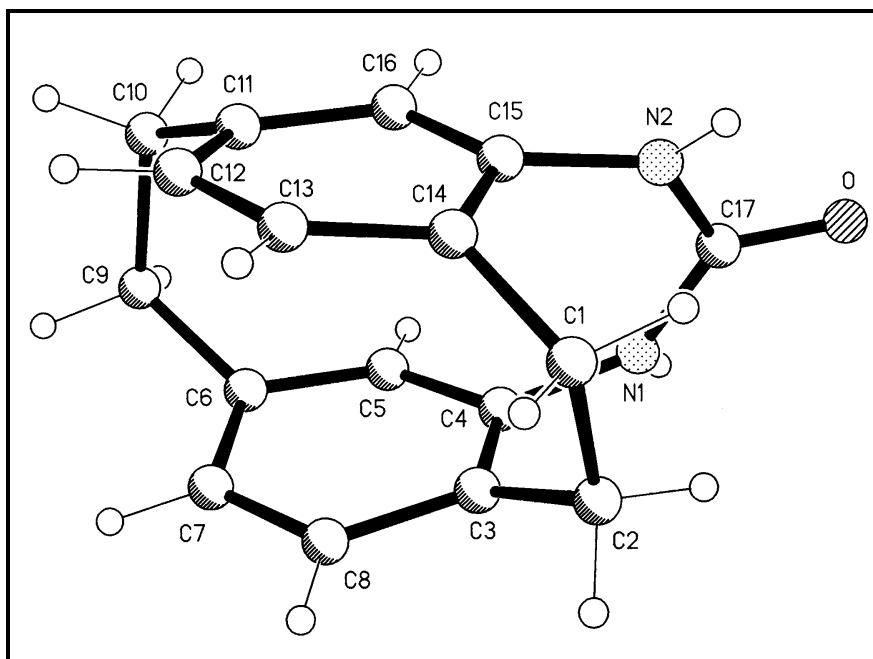
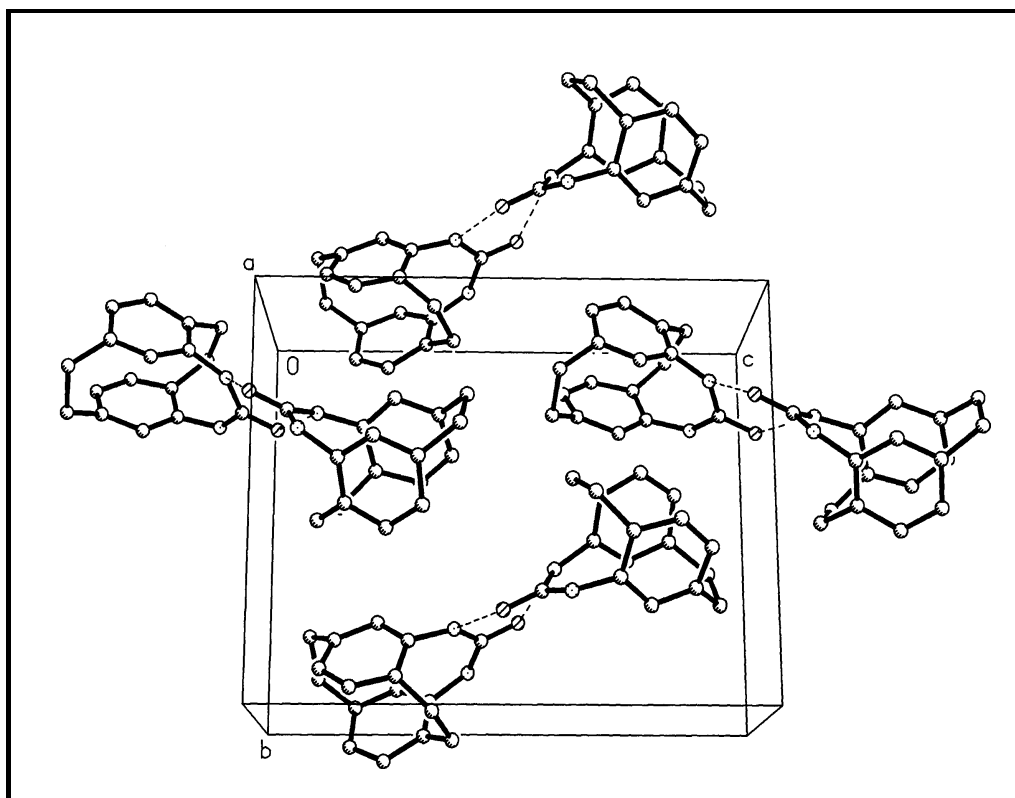


Im ^1H NMR-Spektrum einer CDCl_3 -Lösung dieses Materials fällt auf, daß im Methylgruppenbereich keine Absorption zu finden ist. Das NH-Signal liegt mit $\delta = 7.81$ im Vergleich zum NH-Signal in Verbindung **70** ($\delta = 5.29$) zu weit tieffeldverschoben. Im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum fehlen ebenfalls Methylsignale, jedoch wird bei $\delta = 154.2$ ein Singulett registriert.

Dieser Hinweis auf ein Carbonyl-Kohlenstoffatom wird durch das IR-Spektrum bestätigt, in dem eine intensive Bande bei 1654 cm^{-1} auftritt.

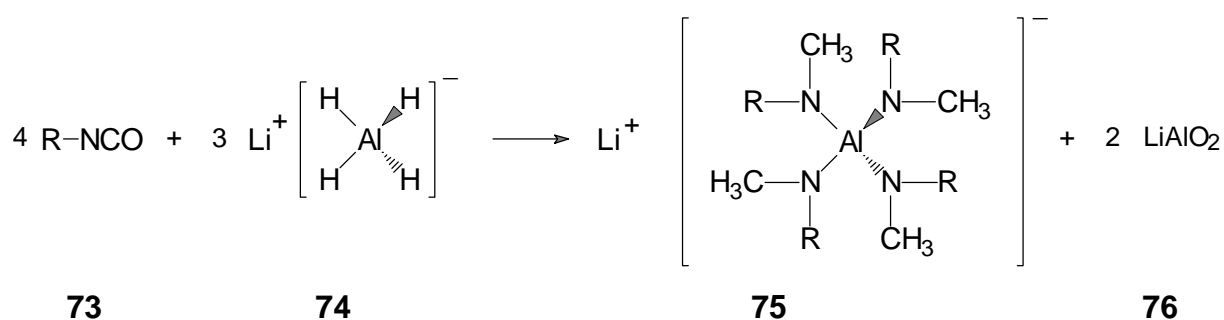
Die Annahme, daß bei dieser Reaktion als Hauptprodukt der dreifach überbrückte Cyclophanharnstoff **72** entstanden ist, wird auch durch das Massenspektrum gestützt: Statt eines Molpeaks bei $m/z = 266$ findet man den Peak höchster Masse bei $m/z = 264$ (Basispeak) und kein Signal für ein methylaminosubstituiertes *p*-Benzochinodimethanfragment bei $m/z = 133$.

Die Struktur von **72** konnte schließlich auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (siehe Abbildungen 6 und 7 und Abschnitt 7.2, S. 167).

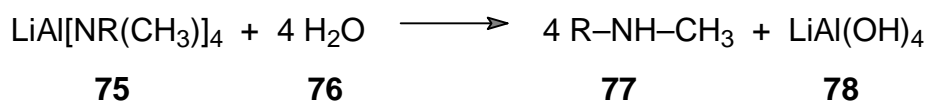
Abb. 6: Struktur von **72** im Kristall.Abb. 7: Anordnung der einzelnen Moleküle von Verbindung **72** im Kristall; Dimensionen der Einheitszelle: $a = 731.2 \text{ pm}$, $b = 1169.9 \text{ pm}$, $c = 1495.3 \text{ pm}$.

Verbindung **72** kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe $P2_1/2_1/2_1$). Die intramolekulare Distanz beider Stickstoffatome sinkt aufgrund der Verbrückung über die Carbonylgruppe auf 236.4 pm ab. Im Kristall kommt es zur Paarbildung (siehe Abbildung 7). Die centrosymmetrischen Dimere werden je durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen der Länge 214.2 pm bzw. 210.8 pm verbunden. Die zugehörigen Winkel $N-H\cdots O$ betragen 169.98 ° bzw. 168.77 °.

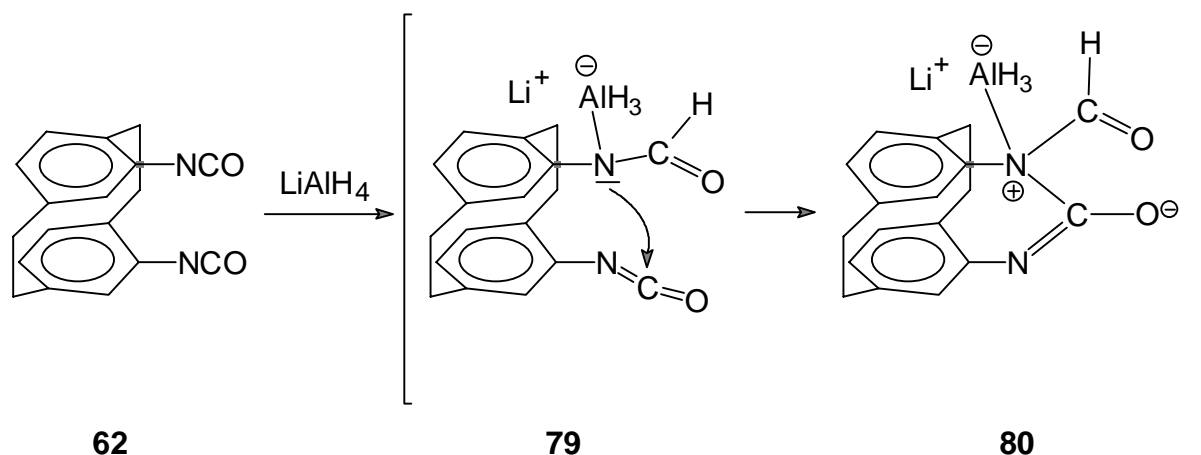
Ein möglicher Mechanismus, nach dem die Reduktion von Isocyanaten **73** mit Lithiumaluminiumhydrid (**74**) in den meisten Fällen abläuft, wurde Anfang der fünfziger Jahre publiziert^[40].



Die Autoren gehen dabei davon aus, daß die nach Hydrogenolyse des CO-Teils der Isocyanatogruppe vorgebildete Methylaminospezies zunächst in Form komplexer Tetraaminoaluminat-Anionen **75** vorliegt, aus denen dann bei der wäßrigen Aufarbeitung hydrolytisch das Methylamin **77** freigesetzt wird:

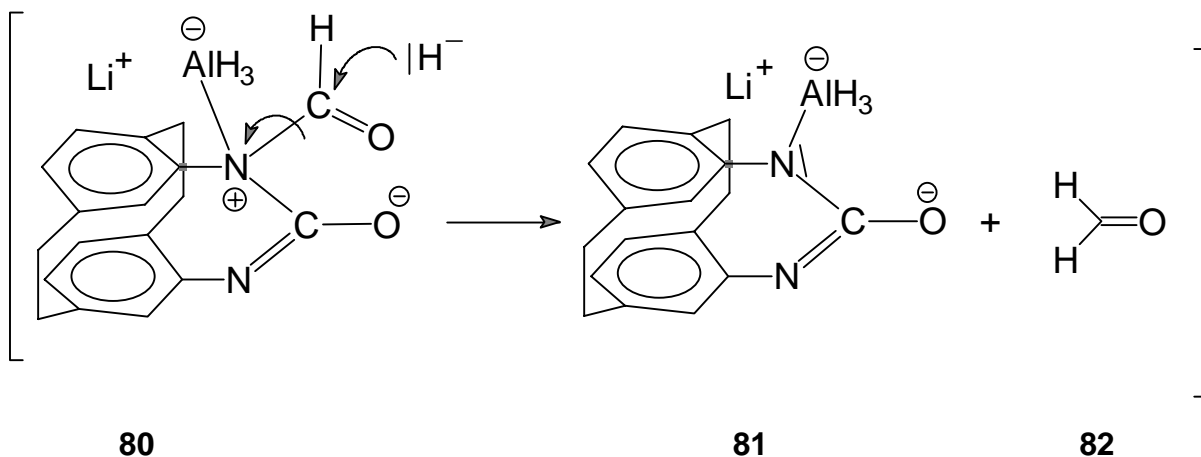


Solch ein Mechanismus kann jedoch für 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) keine Gültigkeit haben, da das *N*-Dimethyldiamino-[2.2]paracyclophan (**71**) nicht als Produkt beobachtet wird. Ursache für diesen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf, der zum Harnstoff **72** führt, ist sicherlich die geringe intramolekulare Distanz beider Isocyanatogruppen in **62**. Deshalb könnte folgender Mechanismus zutreffen:

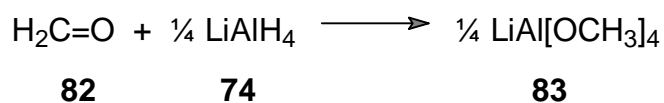


Im ersten Schritt wird wahrscheinlich nach Angriff eines Hydridions an den electrophilen Isocyanatkohlenstoff der Komplex **79** gebildet. Die Harnstoffbrücke im Produkt (**72**) impliziert, daß als nächstes eine schnelle intramolekulare Bindungsknüpfung zwischen dem aluminiumkomplexierten Stickstoffatom und dem benachbarten Isocyanatkohlenstoff erfolgt (**79** • **80**).

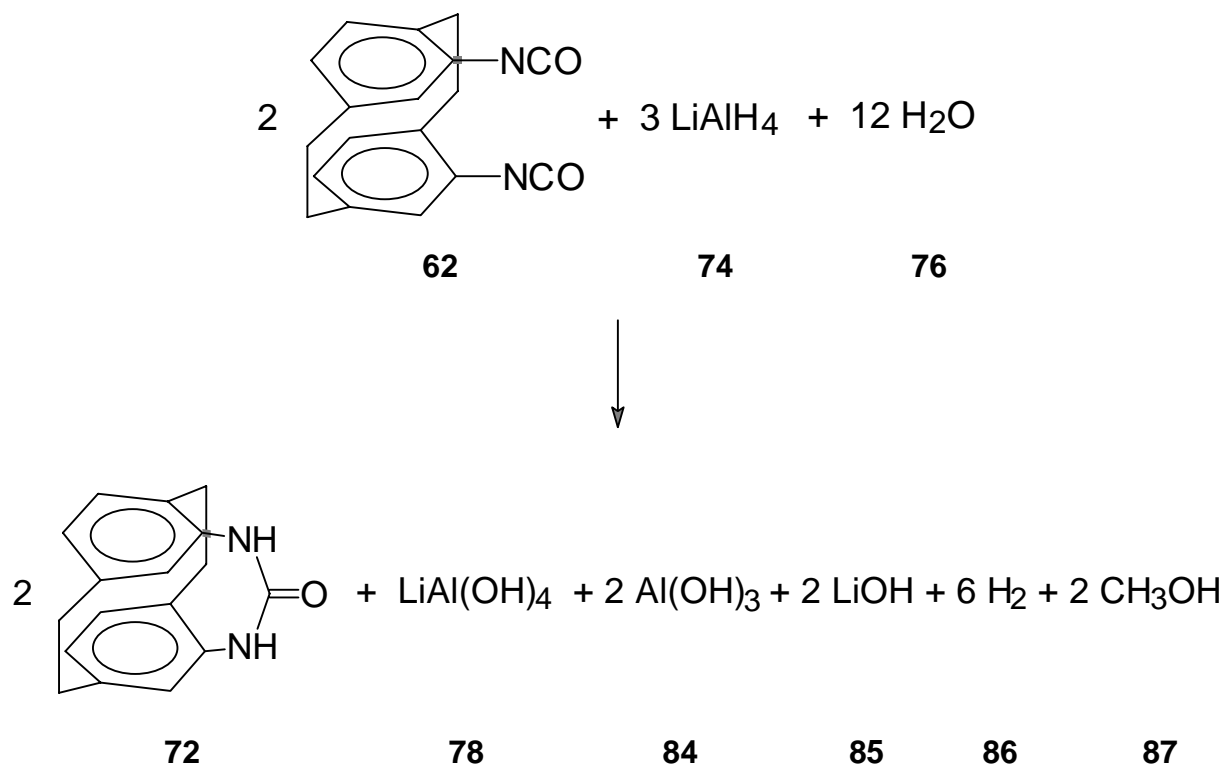
Das Intermediat **80** könnte sich dann unter hydridinduzierter Abspaltung von Formaldehyd (**82**) zum Komplex **81** stabilisieren.



In der Gegenwart von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid (**74**) wird der Formaldehyd (**82**) sofort reduziert:

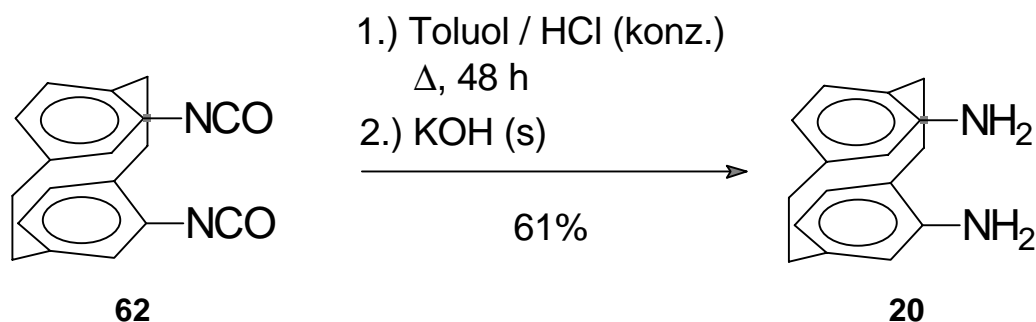


Setzt man voraus, daß der Aluminiumkomplex **81** in analoger Weise mit drei weiteren Äquivalenten von Verbindung **62** reagiert, kann für die gesamte Reaktion inklusive Hydrolyse folgende Stöchiometrie aufgestellt werden:



2.2.1.3.4 Hydrolyse/Synthese von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**)

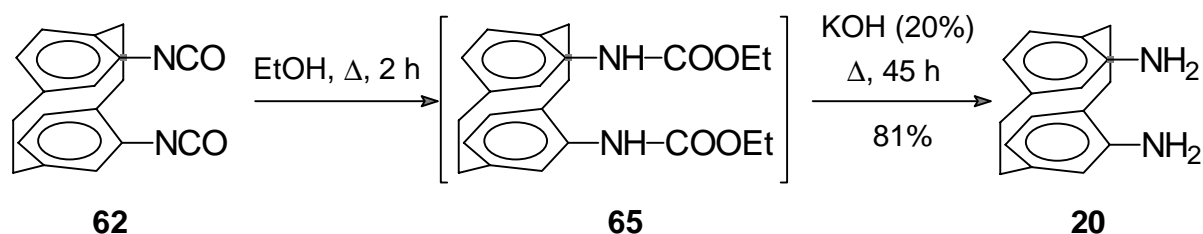
Analog zur publizierten Synthese von [2.2]Paracyclophan-4-amin aus 4-Isocyanato-[2.2]paracyclophan (**69**)^[41] kann auch das *pseudo-geminale* Diamin **20** aus 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) durch saure Hydrolyse im Zweiphasensystem Toluol/konz. Salzsäure erhalten werden (siehe Abschnitt 6.4.13, Variante A, S. 121).



Nach Versetzen der wäßrigen Phase mit festem Kaliumhydroxid bis zur basischen Reaktion erhält man als Rohprodukt einen ockerfarbenen amorphen Feststoff, der durch Kristallisation aus Ethanol oder Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden kann.

Im ^1H NMR-Spektrum von Verbindung **20** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) fällt als charakteristisches Signal ein breites Singulett bei $\delta = 4.53$ auf. Dieses verschwindet, wenn die Lösung mit etwas D_2O versetzt wird, und kann folglich den Aminprotonen zugeordnet werden. Im Massenspektrum wird der Molpeak bei $m/z = 238$ neben dem Basispeak bei $m/z = 119$ [$\text{M}^+/2$] detektiert. Die Zusammensetzung von Verbindung **20** konnte ferner durch eine Elementaranalyse sowie eine Präzisionsmasse bestätigt werden.

Die Ausbeute an [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) kann deutlich gesteigert werden, wenn man den „Umweg“ über das Bis-Urethan **65** geht.

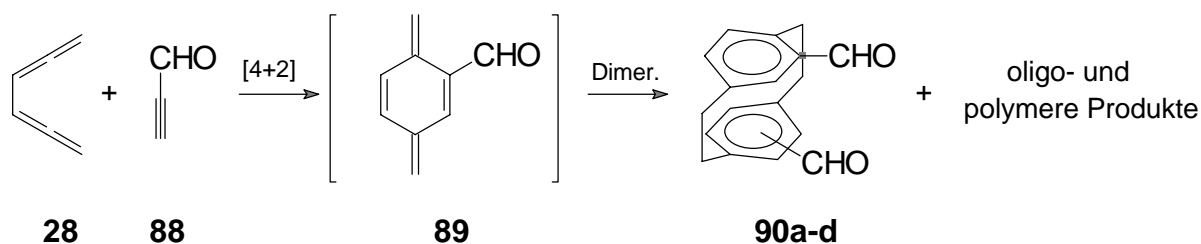


Dabei wird Verbindung **65** nicht isoliert. Nach basischer Verseifung der Carbonsäureethylesterfunktion und CO₂-Abspaltung bildet sich das Diamin **20**. Durch Filtration der eingeeengten und abgekühlten Reaktionslösung kann es in einer Rohausbeute von 81 % erhalten werden (siehe Abschnitt 6.4.13, Variante B, S. 121).

2.2.2 [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**)

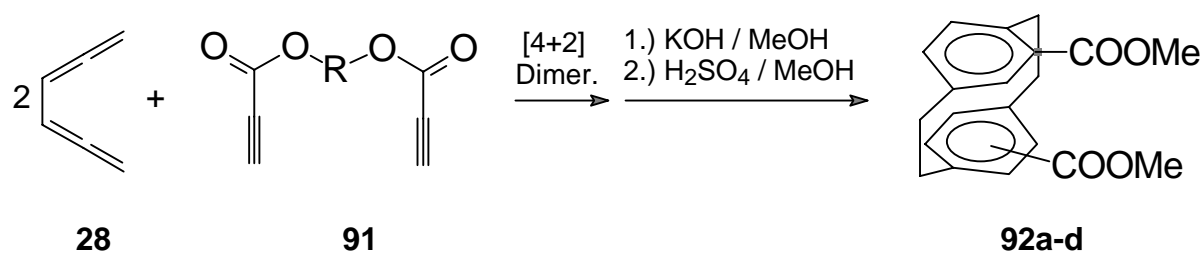
2.2.2.1 DIELS-ALDER Methode

Eine elegante Darstellungsmethode, mit der [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden kann, ist die DIELS-ALDER-Reaktion aus den offenkettigen ungesättigten Vorstufen **28** und **88** und sukzessiver Dimerisierung der dabei gebildeten Formyl-*p*-benzochinodimethan-Spezies **89**^[42].



Ein gravierender Nachteil dieser Reaktionssequenz ist die aufwendige Synthese der nicht kommerziell erhältlichen Edukte. Außerdem entstehen neben dem gewünschten *pseudo-geminalen* Dicarbaldehyd **90a** ebenfalls 60–70% polymere Nebenprodukte sowie die drei isomeren Paracyclophanderivate **90b-d**, die sehr zeitaufwendig durch Kristallisation sowie chromatographische Verfahren voneinander getrennt werden müssen. Eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen Aspekte dieser Synthese findet sich unter Lit. [43].

Durch die Verwendung unterschiedlich verbrückter Propiolsäureester-Einheiten **91** als Dienophile wurde in der Vergangenheit versucht, die Stereoselektivität der DIELS-ALDER-Methode nach HOPF zugunsten ausgewählter Paracyclophanisomere zu beeinflussen (siehe Tabelle 3)^[44].

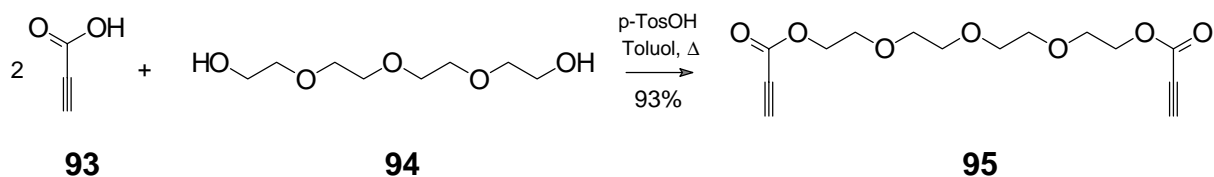
Tab. 3: Ausbeute an Paracyclophanisomeren bezogen auf **28** [%].

-R-	92a (<i>ps-gem</i>)	92b (<i>ps-ortho</i>)	92c (<i>ps-meta</i>)	92d (<i>ps-para</i>)
-(CH ₂) ₂ -	4	7	17	8
-(CH ₂) ₃ -	0	23	23	0
-(CH ₂) ₄ -	2	6	9	9
-(CH ₂) ₆ -	3	4	6	4
-O-	<1	<1	<1	<1
-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	1	1	3	3
	1	1	1	1

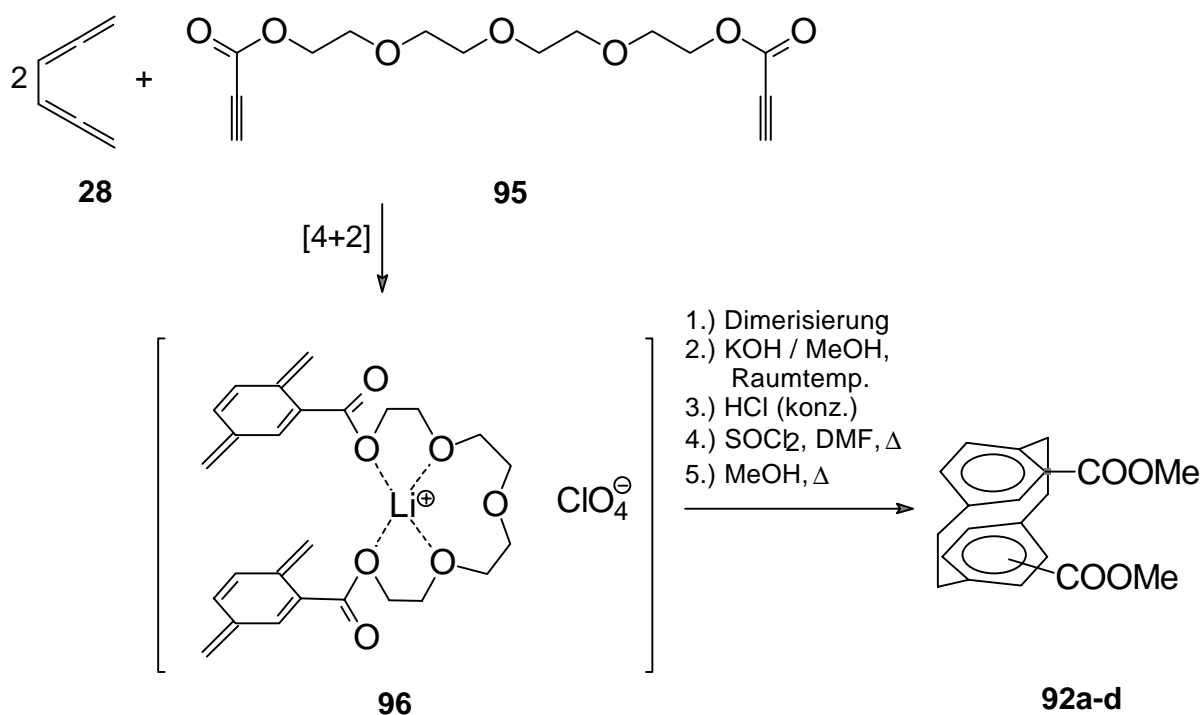
Vielversprechender hinsichtlich der bevorzugten Bildung des *pseudo-geminalen* Dicarbaldehyds **90a** verlief ein Experiment im analytischen Maßstab, bei dem die oben beschriebene Reaktion von 1,2,4,5-Hexatetraen (**28**) mit Propinal (**88**) in einer etherischen Lithiumperchlorat-Lösung ($c \cdot 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) durchgeführt wurde^[45]. Dabei konnte nicht nur die Polymerbildung nahezu vollständig unterdrückt werden, das *pseudo-geminale* sowie das *pseudo-meta* Isomer (**90a** bzw. **90c**) wurden selektiv im Verhältnis 1 : 1 gebildet.

Angeichts dieser Ergebnisse erschien es interessant, die beiden Strategien zur Beeinflussung der Stereoselektivität der DIELS-ALDER-Methode, nämlich die Verbrückung zweier Alkin-Einheiten auf der einen Seite, sowie das Arbeiten in etherischer LiClO₄-Lösung auf der anderen Seite, zu kombinieren.

Zu diesem Zweck wurde Verbindung **95** aus Propiolsäure (**93**) und Tetraethylenglycol (**94**) synthetisiert (siehe Abschnitt 6.4.15, S. 125).



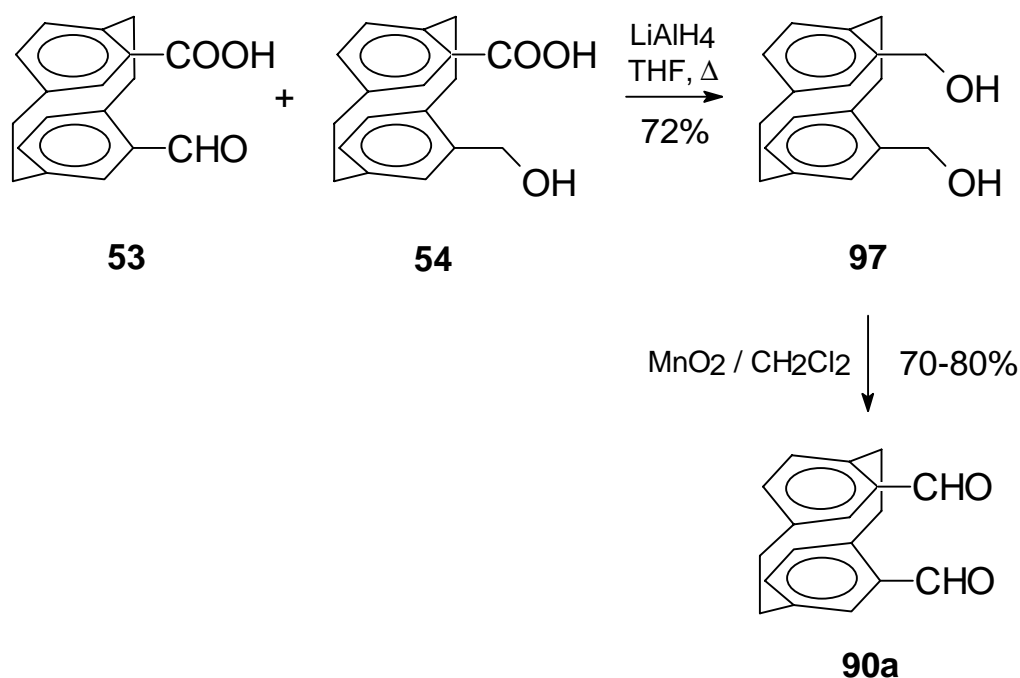
Bringt man nun die Polyetherverbindung **95** mit zwei Äquivalenten Hexatetraen (**28**) in einer etherischen LiClO_4 -Lösung ($c \cdot 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) zur Reaktion, dann könnten die beiden *p*-Benzochinodimethanreste durch einen Metalltemplateffekt so präorientiert werden, daß sich bestimmte Isomere des Diesters **92** bevorzugt bilden.



Nach Durchführung der Reaktionssequenz stellt man jedoch fest, daß sich mit dieser Variante weder der Anteil polymerer Nebenprodukte senken läßt, noch erfolgt stereoselektive Bildung bestimmter Isomere. Die Gesamtausbeute an [2.2]Paracyclophan-dimethylcarboxylat-Isomeren **92a-d** beträgt lediglich 21% bezogen auf eingesetztes Tetraethylenglycol (**94**). Mittels GC und Vergleich der Retentionszeiten mit den Daten authentischer Proben, wurde die Zusammensetzung des Rohprodukts ermittelt zu 28% für das *pseudo-para* Isomer **92d** und je 24% für die übrigen drei Isomere. Das *pseudo-geminale* Derivat **92a** wurde also in einer Ausbeute von 5% bezogen auf Tetraethylenglycol (**94**) erhalten (siehe Abschnitt 6.4.16, S. 126).

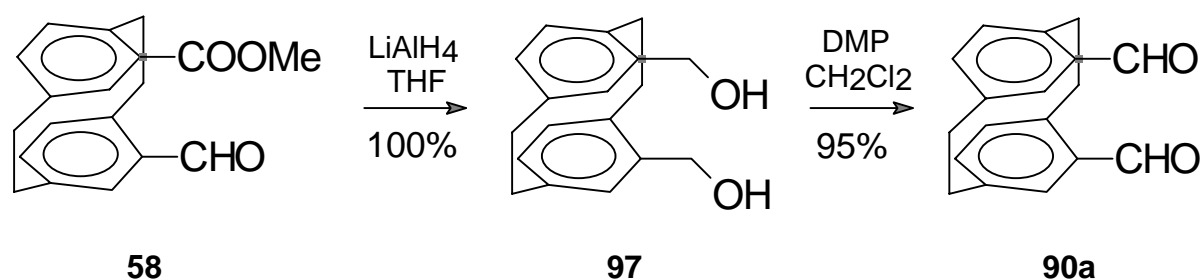
2.2.2.2 Synthese aus dem Aldehyd-Ester 58

Die Schwierigkeiten der DIELS-ALDER Methode lassen sich umgehen, wenn man ausgehend von [2.2]Paracyclophan (**7**) durch geeignete Substitutionsreaktionen bzw. Umwandlungen funktioneller Gruppen die gewünschten *pseudo-geminalen* Verbindungen herstellt. Eine derartige Synthese für [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) wurde erstmalig von CRAM und TRUESDALE entwickelt^[46].

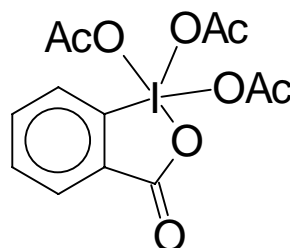


Das Gemisch aus den Verbindungen **53** bzw. **54**, was in 33% Ausbeute aus [2.2]Paracyclophan (**7**) nach drei Stufen erhalten werden kann (siehe Abschnitt 2.2.1.1, S. 13), wird dabei zuerst mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **97** reduziert. Dieses wird dann mit Braunstein zum Dialdehyd **90a** weiter umgesetzt (Gesamtausbeute bezogen auf **7**: 19% nach 5 Stufen).

Eine effizientere Synthese geht von 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (**58**) (siehe Abschnitt 2.2.1.1, S. 14) aus:



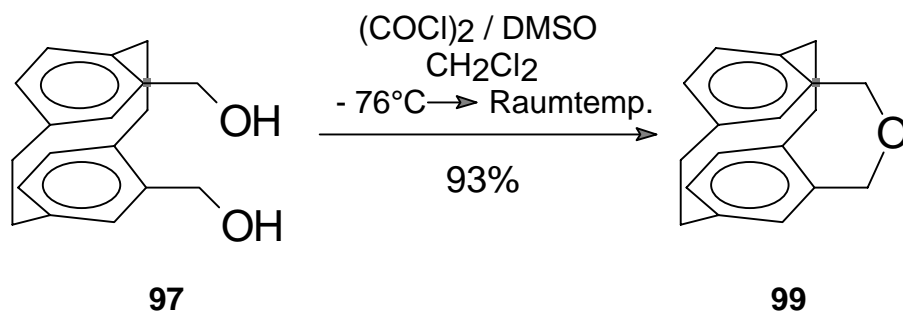
Ganz analog zu der literaturbekannten Synthesemethode wird zuerst das Diol **97** quantitativ aus dem Aldehyd-Ester **58** mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Als eine sehr gute Methode zur Oxidation hat sich die Variante nach DESS und MARTIN herausgestellt^[47].

DMP: DESS-MARTIN-Periodinan (**98**)

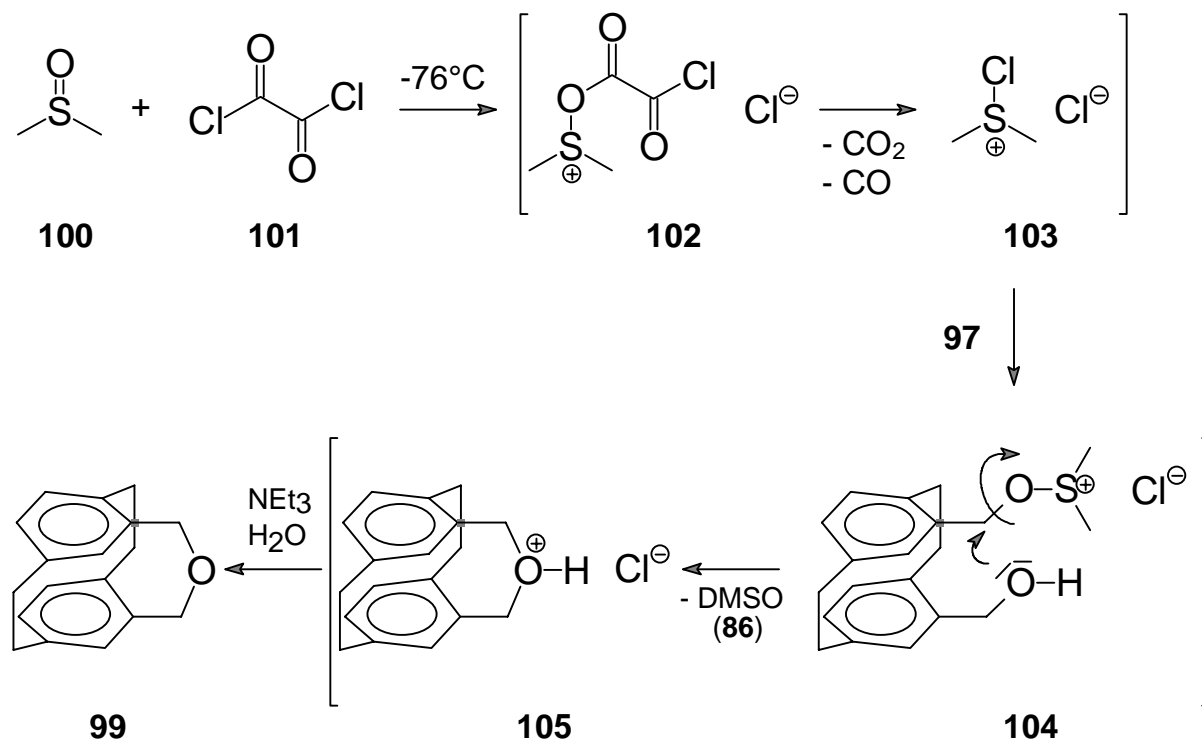
Die Gesamtausbeute an Dialdehyd **90a**

bezogen auf [2.2]Paracyclophan (**7**) konnte von 19% auf 70% gesteigert werden, obwohl die neu entwickelte Sequenz länger ist (6 Stufen).

Eine interessante Kuriosität ergibt sich, wenn man das Diol **97** nach der Methode von SWERN^[48] oxidiert:



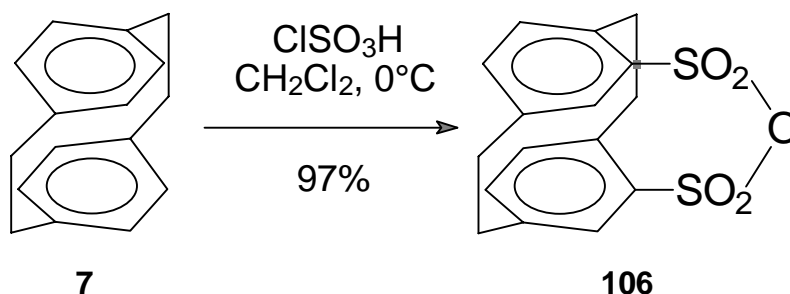
Obwohl mit einem leichten Überschuß Oxidationsreagenz gearbeitet wird, ist das einzige, in 93% Ausbeute isolierte, Reaktionsprodukt der Ether **99** (siehe Abschnitt 6.4.14, S. 123), dessen Synthese und spektroskopischen Eigenschaften bereits in der Literatur beschrieben wurden^[49]. Die Ursachen, weswegen nicht der Dialdehyd **90a** gebildet wird, liegen wohl wiederum in erster Linie in der großen räumlichen Nähe der zu oxidierenden Hydroxymethylgruppen in **97** sowie dem Mechanismus der SWERN-Oxidation^[50] begründet:



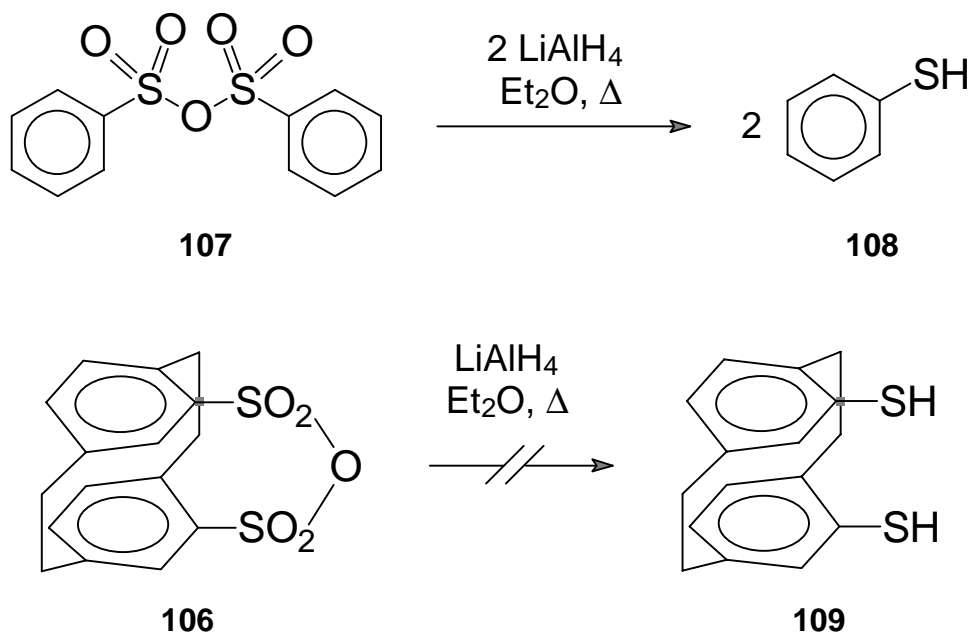
Nach electrophilem Angriff des aus DMSO (**100**) und Oxalylchlorid (**101**) gebildeten Sulfoniumsalzes **103** an einer Hydroxylgruppe des Diols **97**, erfolgt wahrscheinlich im nächsten Schritt eine schnelle intramolekulare nucleophile Substitution unter Abspaltung von DMSO (**100**). Der daraus resultierende protonierte Ether **105** ist gegen einen electrophilen Angriff von überschüssigem **103** inert und reagiert bei der basischen wäßrigen Aufarbeitung schließlich zum beobachteten Produkt **99** weiter.

2.2.3 [2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol (**109**)

Das Tor zu einer rationellen Synthese von [2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol (**109**) wurde Anfang der neunziger Jahre geöffnet. Eine niederländische Arbeitsgruppe fand, daß [2.2]Paracyclophan (**7**) mit einem Überschuß SO_3 in 65% Ausbeute zum [2.2]Paracyclophan-4,15-disulfonsäureanhydrid (**106**) reagiert^[51]. Durch den Einsatz von Chlorsulfonsäure in Dichlormethan bei 0 °C konnte die Sulfonierung optimiert werden^[52].

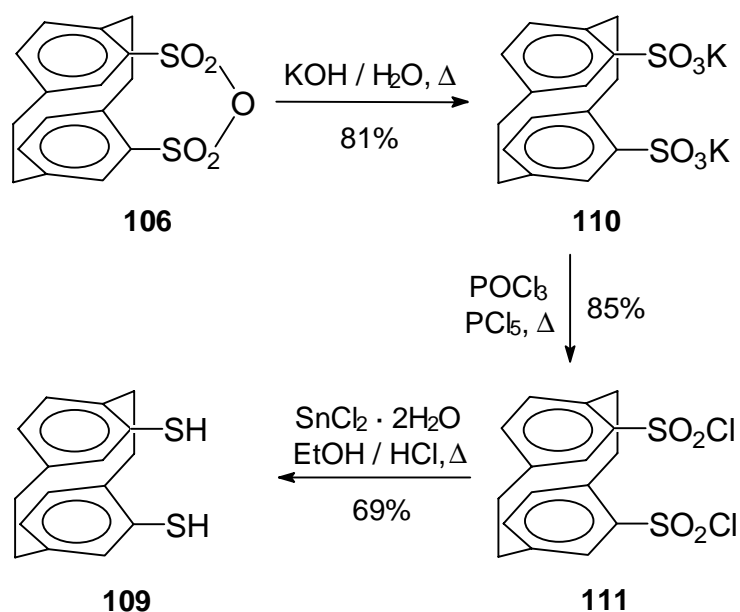


Analog zu der reduktiven Spaltung von Benzolsulfonsäureanhydrid (**107**) mit zwei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zu Thiophenol (**108**)^[53] sollte sich die entsprechende Paracyclophan-Verbindung **106** zum gewünschten Dithiol **109** umsetzen lassen.



Erhitzt man jedoch Verbindung **106** in Diethylether mit einem Überschuß Lithiumaluminiumhydrid (9 Äquivalente) 3 h unter Rückfluß, so isoliert man nach wäßriger Aufarbeitung nur Ausgangsmaterial. Der Grund hierfür mag in der schlechten Löslichkeit des Sulfonsäureanhydrids **106** in Diethylether liegen.

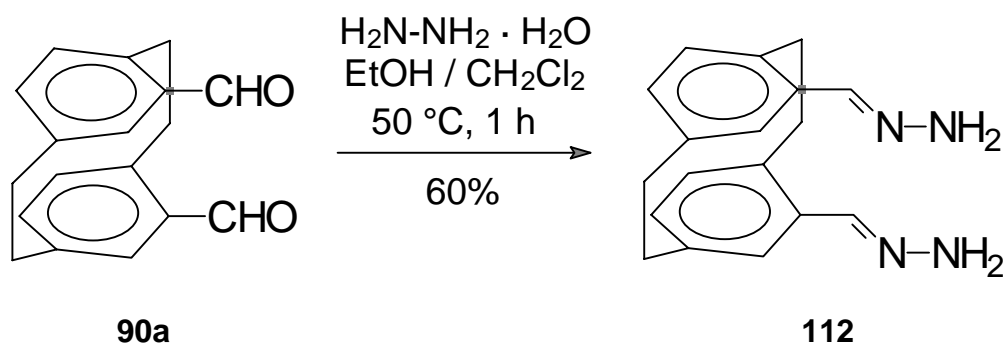
Nach basischer Verseifung von **106** zum Dikalium-disulfonat **110** und anschließender Reaktion mit Phosphoroxychlorid/Phosphorpentachlorid, gelangt man hingegen zu einer geeigneten Vorstufe zur Synthese des Dithiols **109**:



Das so synthetisierte Disulfonsäuredichlorid **111** lässt sich mit Zinn(II)-chlorid-dihydrat zum [2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol (**109**) reduzieren (Gesamtausbeute nach 4 Stufen: 46% bezogen auf [2.2]Paracyclophan (**7**)^[54].

2.2.4 [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd-dihydrazon (**112**)

Durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Ethanol/Dichlormethan lässt sich aus dem [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) das Dihydrazon **112** synthetisieren.



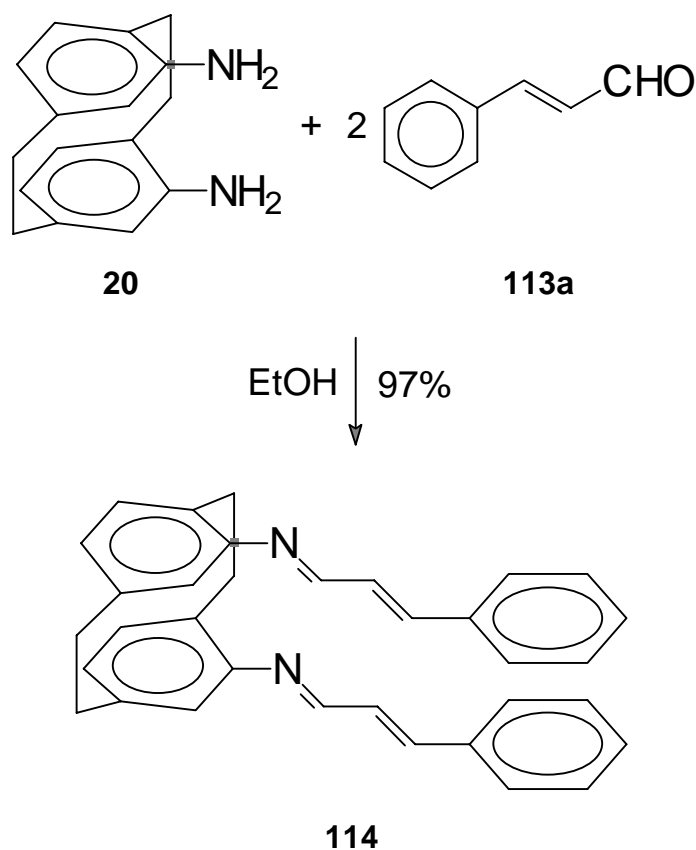
Analog dem [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) könnte das [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd-dihydrazon (**112**) ebenfalls als wiederverwendbarer Spacer bei topochemisch kontrollierten Reaktionen in Lösung fungieren. Die spektroskopischen Daten von **112** sind in Abschnitt 6.4.17 (S. 128) aufgeführt.

3 Kovalente Anbindung des Zimtsäurechromophors

3.1 Anbindung über Iminogruppen

3.1.1 Synthese und Struktur der Diimine 114 und 118

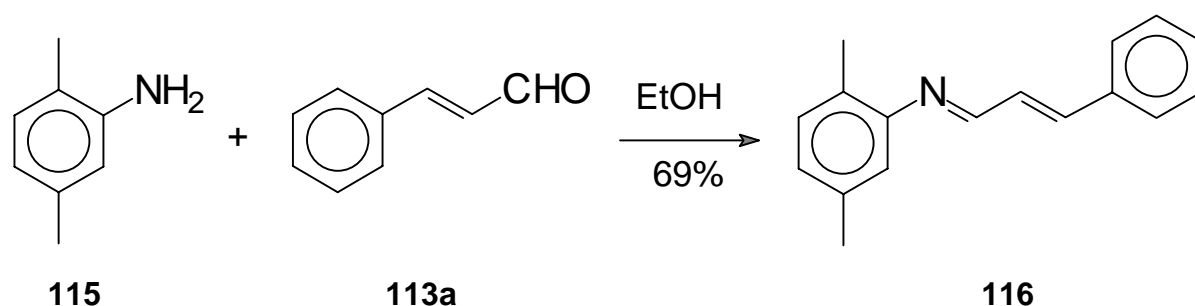
Durch Kondensation von 2 Äquivalenten *trans*-Zimtaldehyd (**113a**) an [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) lässt sich in fast quantitativer Ausbeute das konjugierte Diimin **114** herstellen (siehe Abschnitt 6.5.2, S. 130).



Charakteristische Signale im ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3 -Lösung^[55]) sind ein pseudo-Singulett bei $\delta = 7.01$, ein Dublett bei $\delta = 7.05$ ($^3J = 8.3$ Hz) (Wasserstoffe der CC-Doppelbindungen) sowie ein Dublett bei $\delta = 7.97$ ($^3J = 8.3$ Hz) für die beiden Iminowasserstoffe. Im protonenentkoppelten ^{13}C NMR-Spektrum treten die Kohlenstoffatome der CC-Doppelbindungen bei $\delta = 129.4$ bzw. 142.5 in Resonanz, der Iminkohlenstoff erscheint bei $\delta = 159.7$. Das Massenspektrum zeigt u.a. den

Molpeak bei $m/z = 466$ (92%) und das charakteristische *p*-Benzochinodimethan-Fragment bei $m/z = 233$ (Basispeak). Darüber hinaus wird die Konstitution von **114** durch eine Elementaranalyse belegt. Die von Verbindung **114** durch Umkristallisation aus EtOH erhaltenen Einkristalle waren nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet, da die Kristallplättchen zu dünn waren.

Aus 2,5-Dimethylanilin (**115**) und *trans*-Zimtaldehyd (**113a**) lässt sich auf analoge Weise die Referenzverbindung (2,5-Dimethylphenyl)-(3-phenyl-allyliden)-amin (**116**) darstellen, bei der an die Stelle des [2.2]Paracyclophanylteils formal der *p*-Xylylrest tritt (siehe Abschnitt 6.5.3, S. 132).



Durch Kristallisation aus abs. Ethanol wurden aus dem Imin **116** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten (siehe Abschnitt 7.3, S. 169).

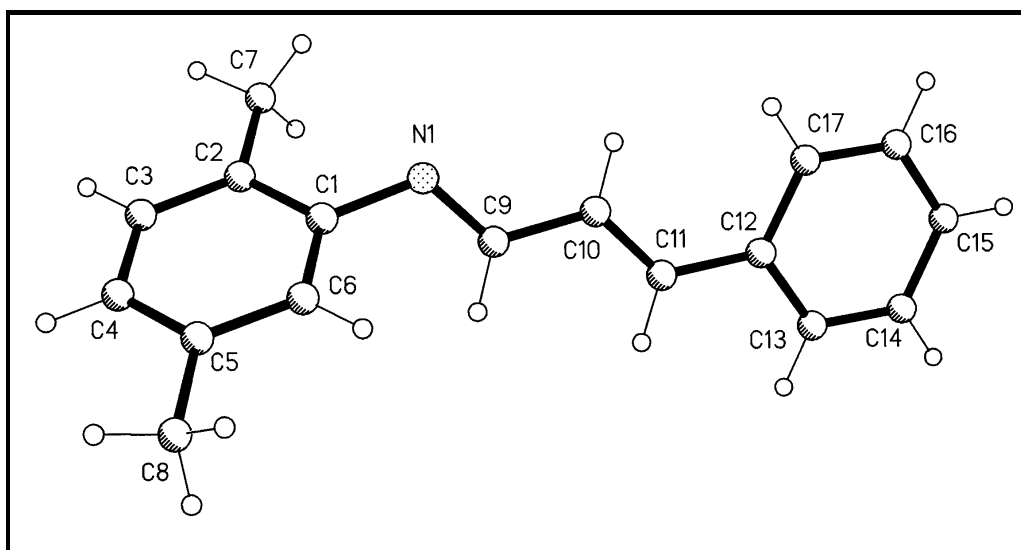
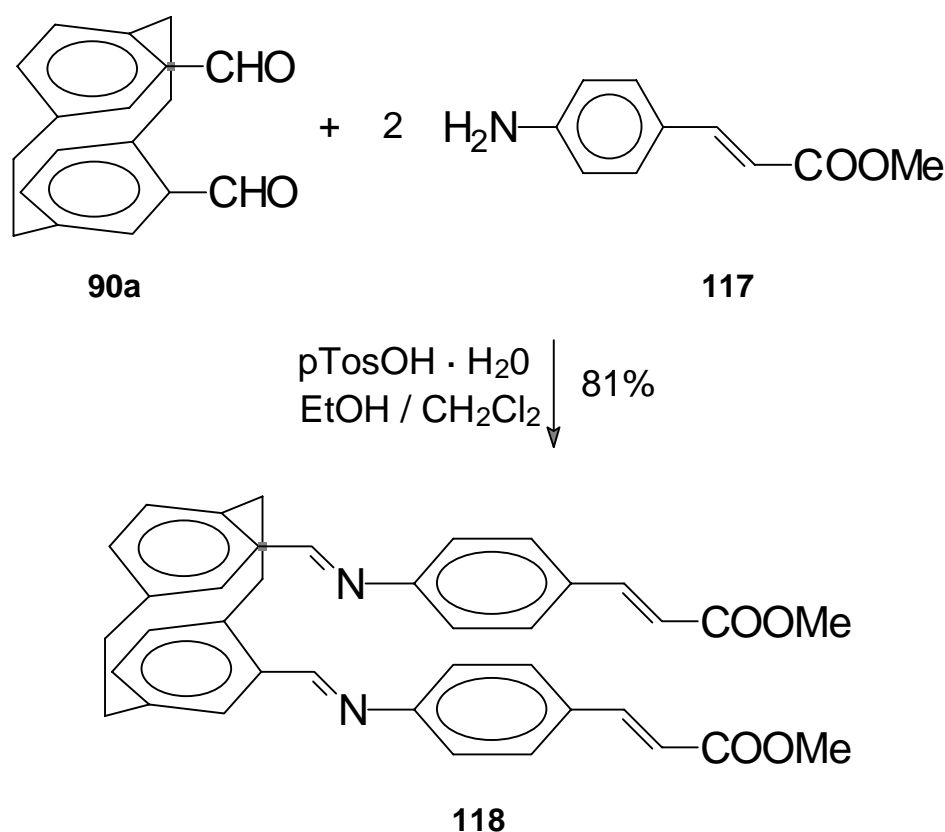


Abb. 8: Struktur von Verbindung **116** im Kristall.

Wie erwartet, sind die Substituenten an der CN- sowie an der CC-Doppelbindung transständig zueinander angeordnet (siehe Abbildung 8). Die ähnlichen NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **116** bzw. **114** lassen den Schluß zu, daß auch in dem [2.2]Paracyclophan-diimin **118** *trans*-CN- und *trans*-CC-Doppelbindungen vorliegen.

Bringt man [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) mit der doppelten Stoffmenge 4-Amino-*trans*-zimtsäuremethylester (**117**) (Darstellung von **117** siehe Abschnitt 6.5.4, S. 134) zur Reaktion, so erhält man in 81 % Ausbeute das Diimin **118**, in dem zwei Zimtsäuremethylester-Chromophore über zwei Iminobrücken an das [2.2]Paracyclophangerüst gebunden sind.



Auch bei dieser Verbindung kann davon ausgegangen werden, daß an allen vier Doppelbindungen eine *trans*-Geometrie vorliegt:

Charakteristische Signale im ¹H NMR-Spektrum sind die beiden Singuletts bei $\delta = 3.80$ (Methylprotonen der Esterfunktionen) und $\delta = 8.34$ (Wasserstoffatome der Iminobindungen), sowie zwei Dubletts bei $\delta = 6.29$ bzw. 7.57 (Wasserstoffatome der

CC-Doppelbindungen). Die zugehörigen Kopplungskonstanten betragen jeweils 16.0 Hz, was die *trans*-Geometrie an den CC-Doppelbindungen belegt. Da die beiden Iminowasserstoffe nur als ein Singulett in Resonanz treten, liegt bei Raumtemp. in Deuteriochloroformlösung bzgl. der CN-Doppelbindung kein *cis/trans*-Isomerengemisch vor, was bei anderen konjugierten Iminen der Fall sein kann^[56]. Aus sterischen Gründen sollte es sich also bei Verbindung **118** um das *all-trans*-Isomer handeln. Charakteristisch im protonenentkoppelten ¹³C NMR-Spektrum sind die Singuletts bei $\delta = 51.6$ (Methyl-Kohlenstoffatome) und $\delta = 160.2$ (Imin-Kohlenstoffatome). Die vollständigen spektroskopischen Daten von Verbindung **118** sind in Abschnitt 6.5.5 (S. 135) aufgeführt.

3.1.2 Photophysikalische und photochemische Eigenschaften

3.1.2.1 Bestrahlungen im NMR-Röhrchen

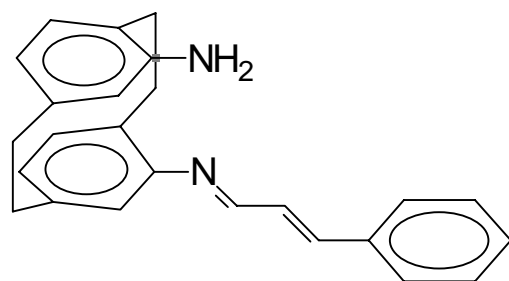
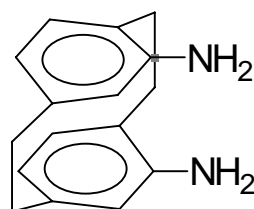
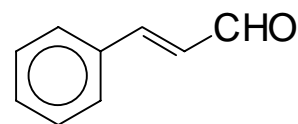
Bei den Bestrahlungen wurde mit einer wassergekühlten 150 W Hg-Mitteldrucklampe gearbeitet, deren Licht durch Pyrexglas gefiltert wurde. Der Einsatz von Pyrex als Strahlungsfiler (cut-off-Wellenlänge • 300 nm^[57]) verhindert zum einen die homolytische Spaltung der Ethanobrücken des Paracyclophangerüsts sowie zum anderen die [2+2]Cycloreversion photochemisch gebildeter Cyclobutane, was bei Wellenlängen von etwa 250 nm beobachtet wird^[58].

Eine Lösung des konjugierten Diimins **114** ($c \cdot 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[55] wird in einem NMR-Röhrchen aus Pyrexglas bestrahlt und nach verschiedenen Bestrahlungszeiten ein ¹H NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 30 min stellt sich ein quasistationärer Zustand ein, d.h. bei weiterer Bestrahlung wird keine Änderung im ¹H NMR-Spektrum beobachtet.

Beim Vergleich des ^1H NMR-Spektrums der unbestrahlten Lösung (Abbildung 9a) mit dem Spektrum nach 2.7 h Bestrahlung (Abbildung 9b) – aus Übersichtlichkeitsgründen sind nur die Bereiche von $\delta = 5.30\text{--}10.00$ abgebildet – fällt folgendes auf:

- Die Signale der Ausgangsverbindung **114** sind nach der Bestrahlung immer noch in fast unveränderter Intensität vorhanden.
- Die neuen Peaks, wie z.B. das Dublett bei $\delta = 9.60$, das Doppeldublett bei $\delta = 6.56$ und die zwei Dubletts bei $\delta = 5.60$ und 6.15 , sind relativ intensitätsschwach.
- Neben einer komplizierteren Signalaufspaltung im Bereich von $\delta = 6.8\text{--}7.5$ wird eine leichte Verbreiterung des Dubletts bei $\delta = 7.97$ (Iminoprotonen) bzw. des Dubletts der Paracyclophan-*ortho*-wasserstoffe (5-H, 16-H) bei $\delta = 6.16$ beobachtet.
- Im charakteristischen Bereich für Cyclobutanprotonen von etwa $\delta = 4.0\text{--}4.5$ (nicht in Abbildung 9 dargestellt) erscheinen keine neuen Peaks.

Darüber hinaus beobachtet man diese neuen Signale auch, wenn man im Rahmen eines Kontrollexperimentes eine unbestrahlte Probe NMR-spektroskopisch untersucht. Diese Beobachtungen lassen sich am schlüssigsten dahingehend interpretieren, daß der Großteil des Imins **114** bei der Bestrahlung nicht reagiert hat und eine geringe Menge an Hydrolyseprodukten (Verbindungen **119**, **20** bzw. **113a**) gebildet wurde.

**119****20****113a**

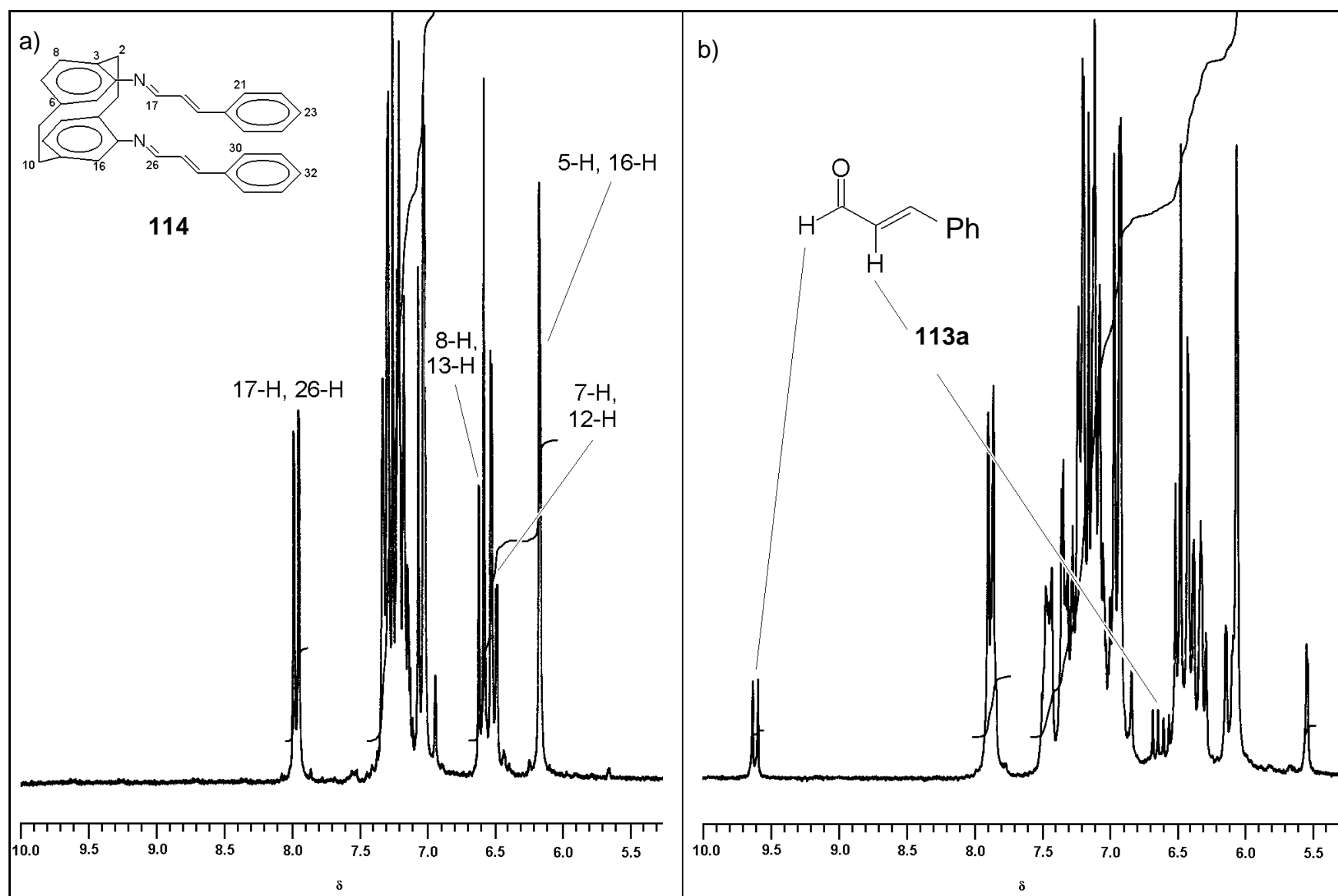


Abb. 9: ^1H NMR-Spektren (200.1 MHz); a) Diimin **114** in CDCl_3 ; b) nach 2.7 h Bestrahlung.

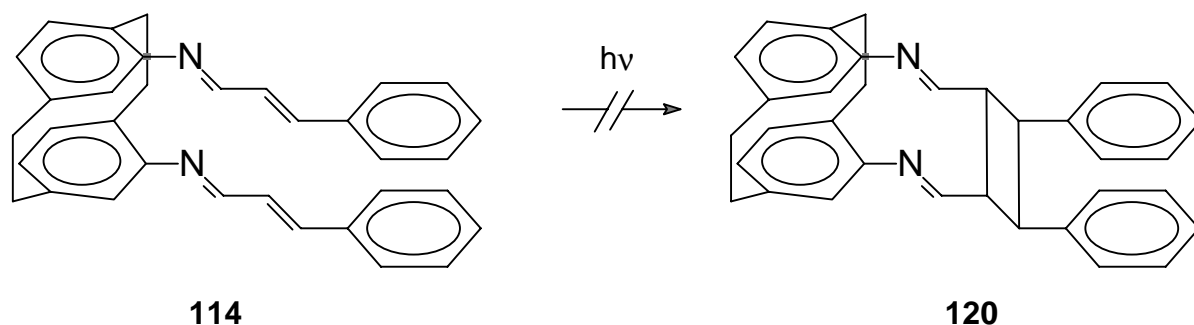
Typisch für *trans*-Zimtaldehyd (**113a**) ist das Dublett bei $\delta = 9.60$ (Aldehyd-H) bzw. das Doppeldublett bei $\delta = 6.56$ für das dazu α -ständige Doppelbindungsproton. Die Verbreiterung der Dubletts bei $\delta = 7.97$ bzw. 6.16 kann als Signalüberlagerung erklärt werden, da die Imino-Wasserstoffatome sowie die zur Imingruppe *ortho*-ständigen Paracyclophanprotonen in **114** bzw. **119** sehr ähnliche chemische Verschiebungen haben müssen. Die neuen Dubletts bei $\delta = 5.60$ und 6.15 können schließlich als Signale für die zur Aminogruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome in den Verbindungen **119** bzw. **20** interpretiert werden.

Analoge Bestrahlungsexperimente von **114** in entgastem abs. CDCl_3 , (AAV für die Entgasung von Lösungen in NMR-Röhrchen siehe Abschnitt 6.5.1, S. 130) sowie Bestrahlungen des Diimins **118** in anderen Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 , CD_3CN) führten zu ähnlichen Ergebnissen. Aus den NMR-Daten konnte in keinem Falle auch nur als Nebenreaktion auf eine photochemische [2+2]-Cycloaddition geschlossen werden. Neben in geringem Maße auftretender Hydrolyse zeichneten sich die Imine **114** bzw. **118** durch ausgesprochene Reaktionsträgheit bei der Bestrahlung aus.

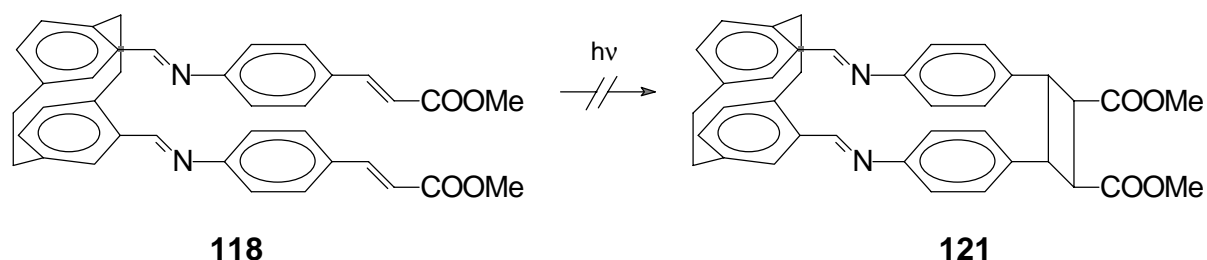
3.1.2.2 Bestrahlungen mit monochromatischem Licht

Bestrahlt man eine Lösung des konjugierten Diimins **114** in trockenem CH_2Cl_2 ($c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) unter einer Argonatmosphäre mit monochromatischem Licht der Wellenlängen 296 nm bzw. 360 nm (2 kW Xe-Höchstdrucklampe mit Gittermonochromator), so stellt man fest, daß die Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren der bestrahlten Lösungen selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 60 min nur sehr geringe Intensitätsunterschiede verglichen mit den UV/Vis-Spektren der unbestrahlten Lösungen aufweisen. Man findet eine hypothetische Reaktionsquantenausbeute von $\Phi_R = 3 \cdot 10^{-4}$ (siehe Abschnitt 6.2, S. 97). Angesichts dieses sehr kleinen Wertes werden die Ergebnisse der NMR-Bestrahlungsexperimente bestätigt: Es findet keine photoinduzierte chemische Reaktion zum Cycloaddukt **120** statt. Die äußerst geringen Unterschiede im UV/Vis-

Absorptionsverhalten von unbestrahlter bzw. bestrahlter Lösung, resultieren aus Hydrolyse durch Anwesenheit von Wasserspuren.



Ein analoges Ergebnis erhält man für das Diimin **118**: Im UV/Vis-Spektrum dieser Verbindung tritt ein intensives Maximum bei 335 nm neben einer ausgeprägten Schulter bei etwa 300 nm auf. Strahlt man in diesen Bereichen mit monochromatischem Licht ein (Lösung von **118** in abs. CH_2Cl_2 , $c \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, unter Argon), so zeigen sich auch hier selbst nach 100 min Bestrahlung nur geringfügige Absorptionsabnahmen im UV/Vis-Spektrum. Die zugehörige hypothetische Reaktionsquantenausbeute besitzt mit $\Phi_R = 3 \cdot 10^{-5}$ einen noch geringeren Wert als der von Verbindung **114**.

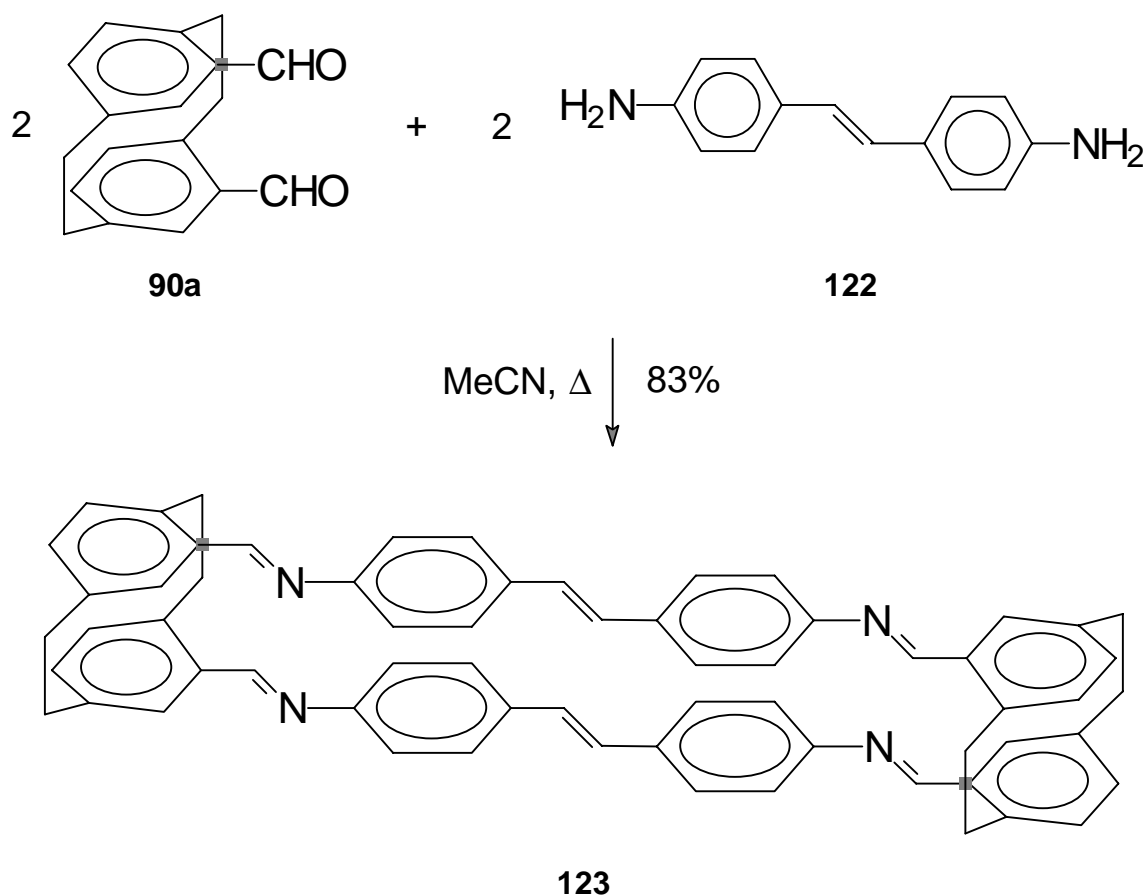


Da Lösungen von **114** bzw. **118** in abs. Dichlormethan darüberhinaus nicht fluoreszieren, kann davon ausgegangen werden, daß die von diesen Verbindungen absorbierte Photoenergie durch strahlungslose Prozesse abgegeben wird. Im Einklang mit dieser Hypothese stehen Literaturergebnisse, die dem Iminchromophor ein relativ geringes Photoreaktionsvermögen zuschreiben^[59]; als strahlungsloser Desaktivierungsprozeß des angeregten Zustands wird die Rotation um die CN-Bindung diskutiert.

Gelänge es diese Rotation zu unterdrücken, könnte ein Imin geeigneter Molekulargeometrie eventuell doch eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zwischen zwei CC-Doppelbindungen eingehen.

3.1.3 Synthese und Struktur des Tetraimins **123**

Durch Reaktion von [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) mit einer äquimolaren Menge 4,4'-Diamino-*trans*-stilben (**122**) in Acetonitril erhält man in guter Ausbeute das Tetraimin **123** (siehe Abschnitt 6.5.6, S. 137). Im angeregten Zustand dieses Moleküls sollte eine Rotation um die CN-Doppelbindungen zumindest erschwert sein.



Bei Verbindung **123** handelt es sich um einen amorphen orangefarbenen Feststoff, dessen Schmelzpunkt über 400 °C liegt. In zahlreichen organischen Lösungsmitteln^[60] ist Verbindung **123** nicht bzw. nur sehr schlecht löslich. Die Löslichkeit in

[D₆]DMSO (bei Raumtemp.) ist beispielsweise so niedrig, daß darin kein brauchbares ¹H NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit und schlechten Löslichkeit konnte Verbindung **123** nicht durch Umkristallisation, Chromatographie oder Sublimation gereinigt werden, weshalb keine korrekte Elementaranalyse erhalten wurde.

Im Massenspektrum wird neben dem Basispeak bei $m/z = 210$ (Diaminostilbenfragment) der Molpeak bei $m/z = 876$ (55%) detektiert, ebenso wie der Fragmentpeak halber Molmasse bei $m/z = 438$ (17%). Die Summenformel von Verbindung **123** konnte außerdem durch eine korrekte Präzisionsmasse bestätigt werden.

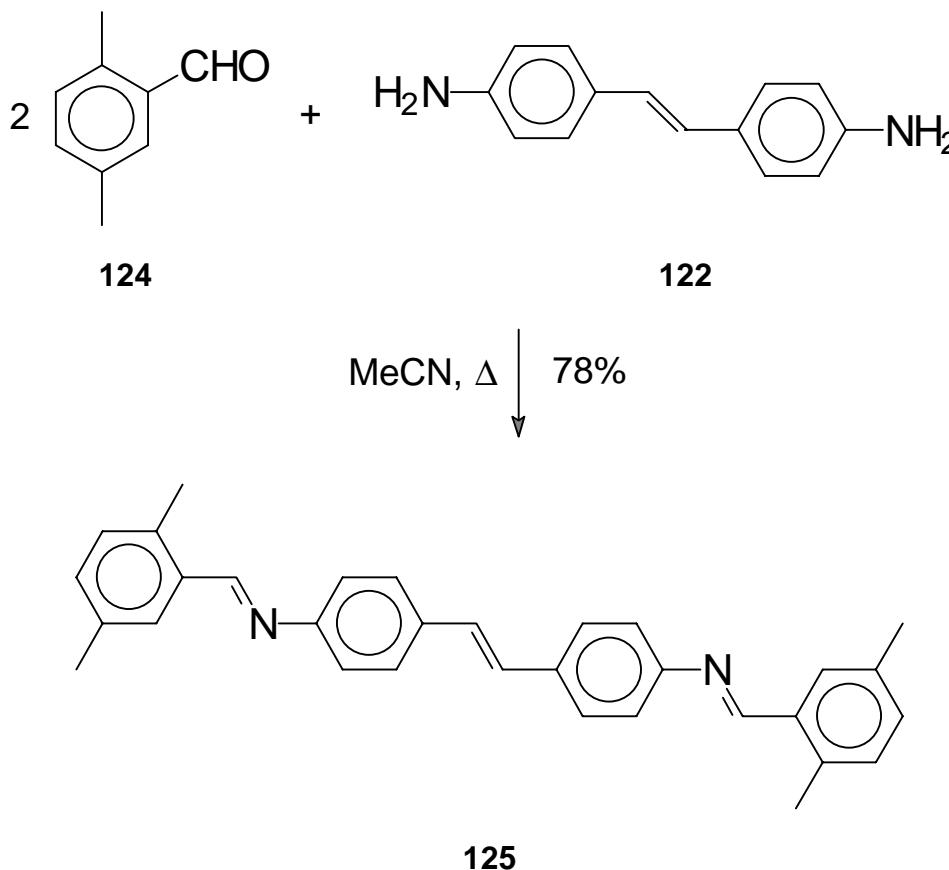
In Lösungsmitteln, die starke Brønstedtsäuren sind, wie z.B. konz. Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder TFA, löst sich das Tetraimin **123** mit dunkelroter Farbe. Die Löslichkeit in CF₃CO₂D war ausreichend, um ¹H NMR- bzw. ¹³C NMR-Daten von Verbindung **123** zu erhalten. Obgleich es sich bei TFA um eine sehr giftige Verbindung handelt, wurde CF₃CO₂D als deuteriertes Lösungsmittel vorgezogen; aufgrund der im Vergleich zu D₂SO₄ bzw. CD₃SO₃D geringen Viskosität dieses Solvens, können NMR-Spektren guter Qualität erhalten werden. Aufgrund des stark sauren Mediums wird im folgenden davon ausgegangen, daß **123** in TFA-Lösung als vierfach positiv geladenes Tetraiminiumkation **127** vorliegt (siehe Abschnitt 3.1.5, S. 54).

Das Vorhandensein eines Inversionszentrums in **127** spiegelt sich in den NMR-Spektren wider:

Im ¹H NMR-Spektrum erscheinen z.B. die vier an die Iminiumkohlenstoffe gebundenen Protonen (–CH=NH–) als Singulett bei $\delta = 9.49$. Entsprechend treten im protonenentkoppelten ¹³C NMR-Spektrum die Iminiumkohlenstoffe als Singulett bei $\delta = 158.7$ in Resonanz. Wie erwartet, erhält man beim DEPT-Experiment – neben zwei Methylenkohlenstoff-Signalen bei $\delta = 36.1$ und 36.2 – sieben CH-Signale im aromatischen und olefinischen Bereich. Insgesamt sind im protonenentkoppelten ¹³C NMR-Spektrum jedoch nur 11 Signale zu sehen. Das Fehlen eines Peaks für ein quartäres Kohlenstoffatom kann mit der nicht ausreichenden Löslichkeit von **123** in deuterierter TFA erklärt werden. Aus diesem Grund konnten 2D-NMR-Experimente,

wie z.B. HH-COSY bzw. CH-Korrelation, nicht durchgeführt werden. Die eindeutige Zuordnung aller NMR-Signale ist damit erschwert.

Durch die Synthese der Referenzverbindung **125** aus 2,5-Dimethylbenzaldehyd (**124**) und einem halben Äquivalent 4,4'-Diamino-*trans*-stilben (**122**) in Acetonitril (siehe Abschnitt 6.5.7, S. 139) können diese Schwierigkeiten jedoch umgangen werden.



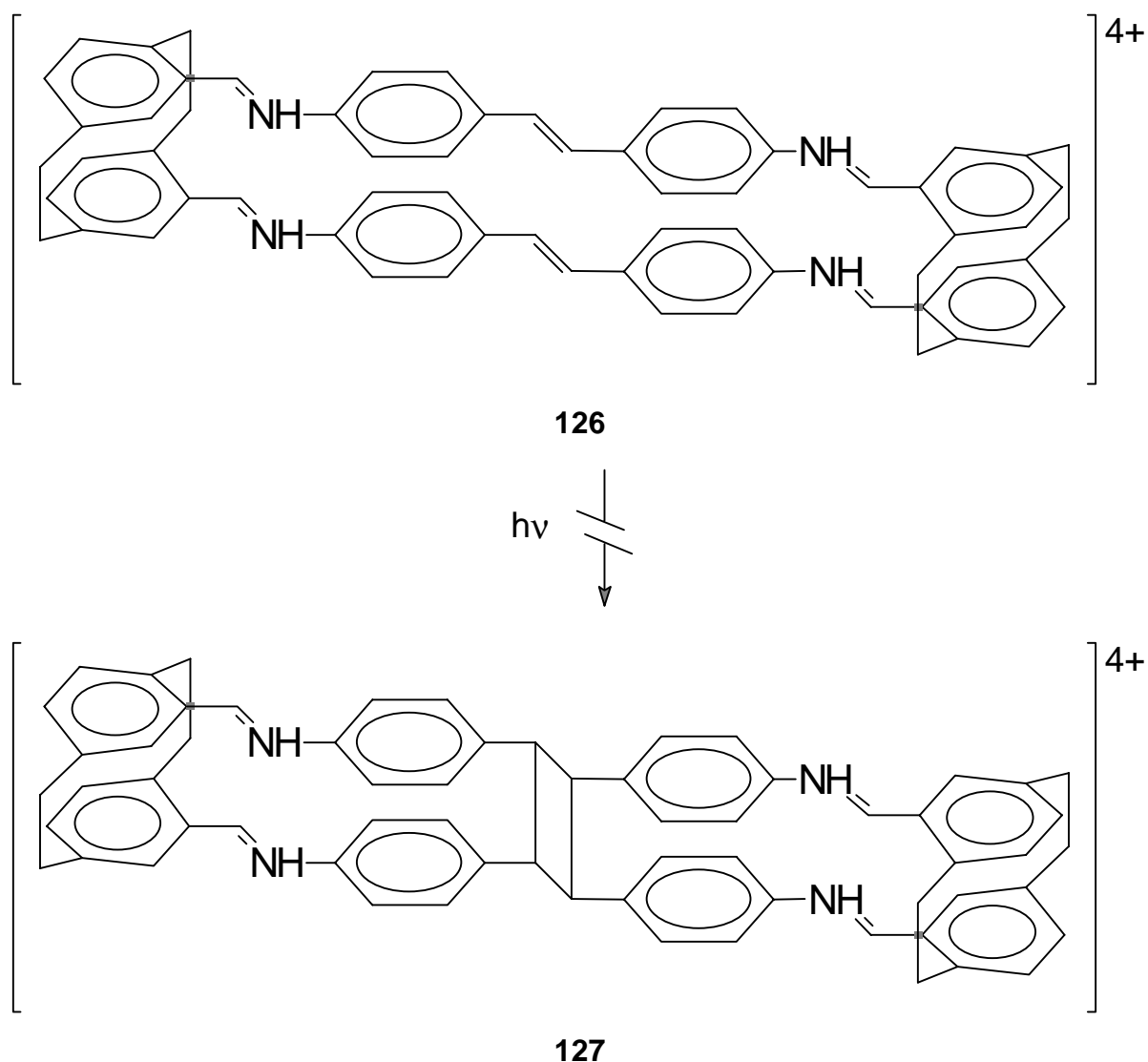
Anders als das Paracyclophananalogon **123** wird das Diimin **125** u.a. aufgrund seiner etwa halb so großen Molmasse von polaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. CDCl₃, ausreichend solvatisiert. Entsprechend war es möglich, neben der eindimensionalen NMR-Spektroskopie auch 2D-Experimente mit **125** in CF₃CO₂D-Lösung durchzuführen. Die so ermittelte Signalzuordnung konnte nach Vergleich der NMR-Daten von **125** und **123** auch zur Interpretation der NMR-Spektren des Tetraimins **123** herangezogen werden. Die vollständigen spektroskopischen Daten des Diimins **125** sind in Abschnitt 6.5.7 (S. 139) aufgelistet.

3.1.4 Photophysikalische Eigenschaften des Tetraimins **123**

Bestrahlt man eine Lösung des Tetraimins **123** in entgaster deuterierter TFA ($c \bullet 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit dem Licht einer 150 W Hg-Mitteldrucklampe durch Pyrexglas, so ist selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 42 h keine Änderung im NMR-Spektrum zu erkennen. Unter diesen Reaktionsbedingungen tritt also offensichtlich keine Photoreaktion auf. Dasselbe Resultat erhält man bei einem analogen Experiment für eine nicht entgaste Lösung in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$.

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich, wenn man nicht mit polychromatischer Strahlung arbeitet: Bestrahlt man eine Lösung von **103** in TFA ($c \bullet 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 313 nm, so findet man ähnlich wie im Falle der Imine **114** bzw. **118** nur marginale Veränderungen im UV/Vis-Absorptionsverhalten der Lösung. Es wird eine hypothetische Reaktionsquantenausbeute von $\Phi_R = 2 \cdot 10^{-4}$ erhalten. Dieser Wert liegt in der selben Größenordnung wie die Reaktionsquantenausbeute, die für die Bestrahlung von **114** in abs. Dichlormethan gefunden wurde und kann mit Sicherheit nicht in Richtung auf eine wie auch immer geartete Photoreaktion gedeutet werden. Auch hier resultieren die beobachteten Veränderungen im UV/Vis-Spektrum der bestrahlten Lösung auf hydrolytischen Prozessen, zumal Wasserspuren in der sehr hygroskopischen TFA praktisch nicht auszuschließen sind.

Offensichtlich ist die Anordnung der beiden *trans*-Stilbenchromophore bei Verbindung **126** nicht so starr fixiert, wie dies die Strukturformel suggerieren mag. Eine Analyse der Emissionsspektren zeigte, daß Verbindung **126** in TFA nicht fluoresziert. Dies sowie die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente deuten darauf hin, daß ganz ähnlich wie bei den Iminen **114** bzw. **118** die absorbierte Photoenergie effektiv durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse dissipiert wird.



3.1.5 Molecular Modelling Studien

Die oben beschriebenen Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente deuten darauf hin, daß das Gerüst von Verbindung **123** bzw. **126** eine höhere Flexibilität aufweist als erwartet. Da weder von **123** noch der protonierten Form **126** Kristallstrukturdaten erhalten werden konnten, soll in diesem Abschnitt mittels computergestützten Methoden^[61] ein Modell der molekularen Geometrie entworfen werden, das die beobachtete Photostabilität erklärt. Wie schon erwähnt liegt das Tetraimin **123** unter den Bestrahlungsbedingungen in TFA-Lösung wahrscheinlich als Tetrakation **126** vor. Aus diesem Grund wurden die Berechnungen für dieses Molekül vorgenommen. Zur Anwendung kamen dabei die semiempirischen Verfahren AM1^[62] und PM3^[63].

Abbildung 10 zeigt eine für das Kation **126** nach dem PM3-Verfahren optimierte Molekulargeometrie.

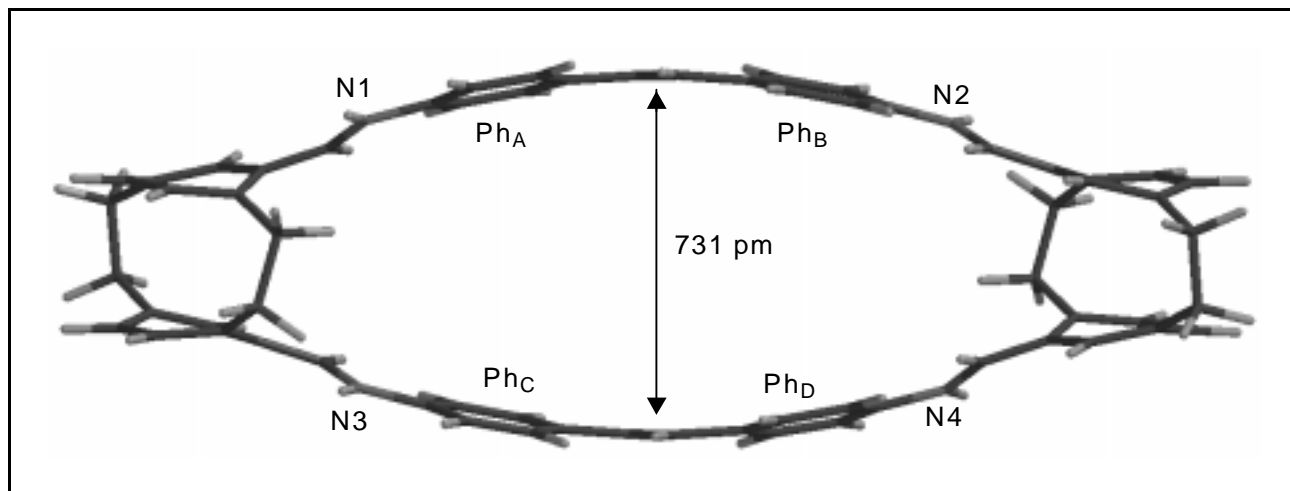


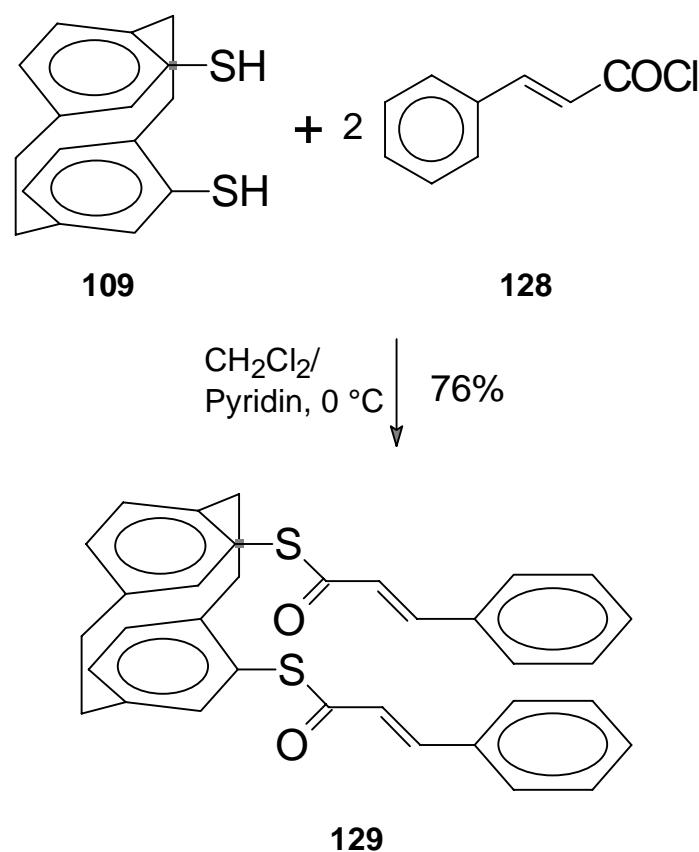
Abb. 10: PM3-optimierte Geometrie von **126**.

In diesen Modellen stehen die Benzolringe der Stilbeneinheiten in einem Winkel von 13–18° zu den Ebenen, in denen die Iminiumatome (–CH=NH–) liegen. Die Entfernung der übereinanderliegenden Phenylringe werden mit beiden semiempirischen Methoden auf etwa 669 pm berechnet. Dieser Abstand erlaubt eine Rotation der Benzolringe gegeneinander. Die Winkel zwischen den Benzolringen und den Ebenen der CC-Doppelbindungen werden auf etwa 12–24° berechnet. Die Abweichungen von der Planarität resultieren aus sterischen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Iminiumgruppen bzw. Doppelbindungsgruppen einerseits und den *o*-Phenyl-Wasserstoffatomen andererseits. Der Abstand der beiden Doppelbindungszentren wird sowohl mit der AM1- als auch mit der PM3-Methode zu 731 pm berechnet und ist damit für eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der beiden Doppelbindungen zu groß (siehe Abschnitt 1, S. 2). Eine Ursache für die hinsichtlich der Stilbenchromophore nicht parallele und auseinanderstrebende Konformation könnte z.B. in elektrostatischen Repulsionskräften liegen, die aus der gegenseitigen Abstoßung der positiven Ladungen an den Iminiumstickstoffen resultieren. Obwohl die vorliegenden Berechnungen die Molekülgeometrie in der Gasphase simulieren, sind sie dennoch ein gewichtiges Argument für die Flexibilität des Molekülgerüsts von **126** auch in kondensierter Phase.

3.2 Anbindung über die Thiogruppe

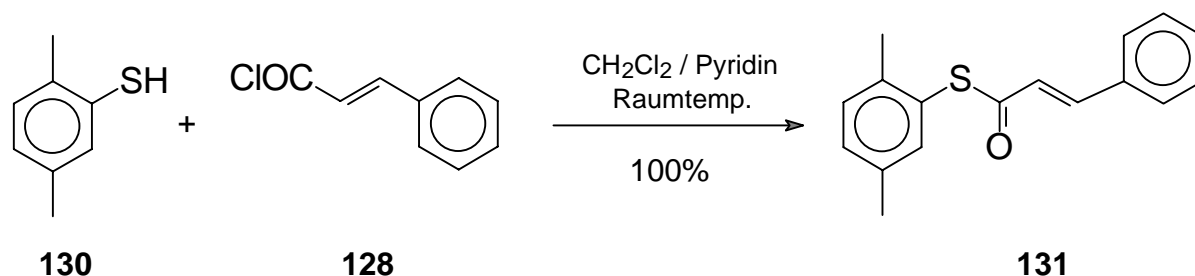
3.2.1 Synthese und Struktur des Bis-Zimtsäurethioats **129**

Bringt man [2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol (**109**) mit 2 Äquivalenten *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) in Dichlormethan bei Anwesenheit eines geringen Überschusses Pyridin zur Reaktion, so erhält man in guter Ausbeute nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Chloroform/Ethanol das [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(cinnamylthioat) (**129**) (siehe Abschnitt 6.5.8, S. 142).



Nach der Reinigung durch Kristallisation fällt das Addukt **129** in Form eines schwach gelben mikrokristallinen Feststoffs an, der in einem relativ weiten Temperaturbereich zwischen 170–177 °C schmilzt. Die spektroskopischen Daten bzw. eine Präzisionsmasse bestätigen die Konstitution von **129**. Obwohl es sich hierbei um einen gut kristallisierenden Feststoff handelt, konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

Ähnlich wie im Falle des Imins **114** wurde die analoge *p*-Xylylverbindung zu **129**, 2,5-Dimethylphenyl(*E*)-3-phenyl-2-propenthioat (**131**), aus 2,5-Dimethylthiophenol (**130**) und *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) quantitativ synthetisiert (siehe Abschnitt 6.5.9, S. 144).



Von Verbindung **131** wurden geeignete Einkristalle durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten.

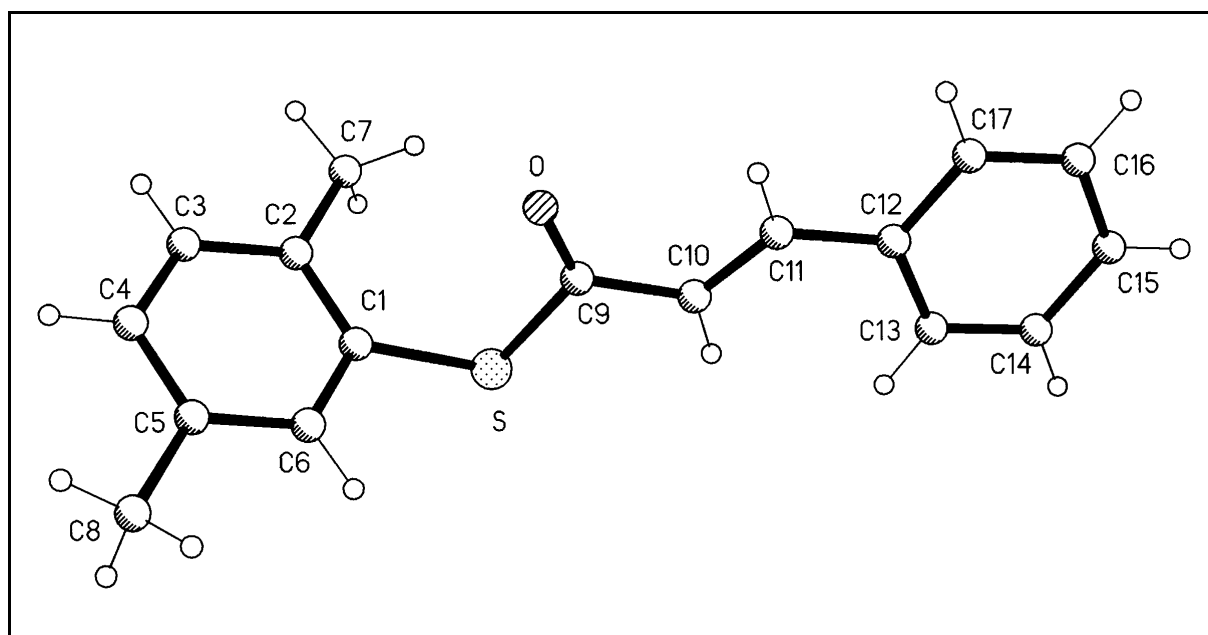
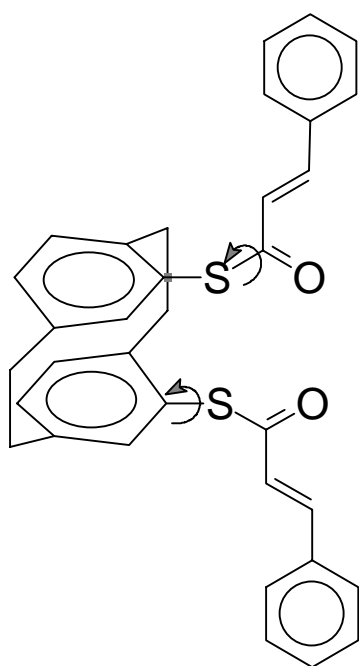
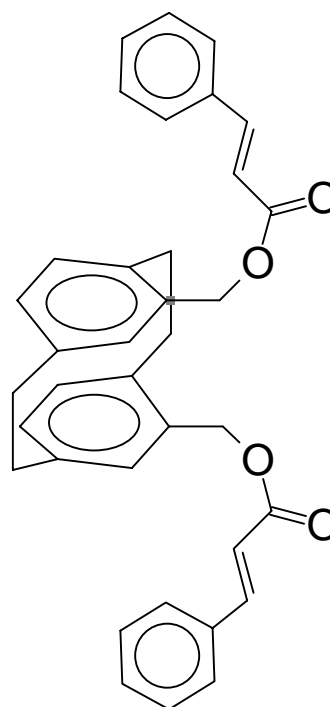


Abb. 11: Struktur von **131** im Kristall.

Wie erwartet liegt eine *cisoid*e Enongeometrie vor. Durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom und der *ortho*-Methylgruppe (an C-7) bzw. dem *ortho*-Wasserstoffatom (an C-6) am Xylol steht die Ebene des Zimtsäurechromophors fast senkrecht zur Xylolebene.

Hinsichtlich der Struktur des Paracyclophanadduktes (**129**) im Kristall und in Lösung kann daher mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die Zimtsäurechromophore nicht parallel übereinander angeordnet sind, wie in der Strukturformel auf Seite 56 angedeutet.

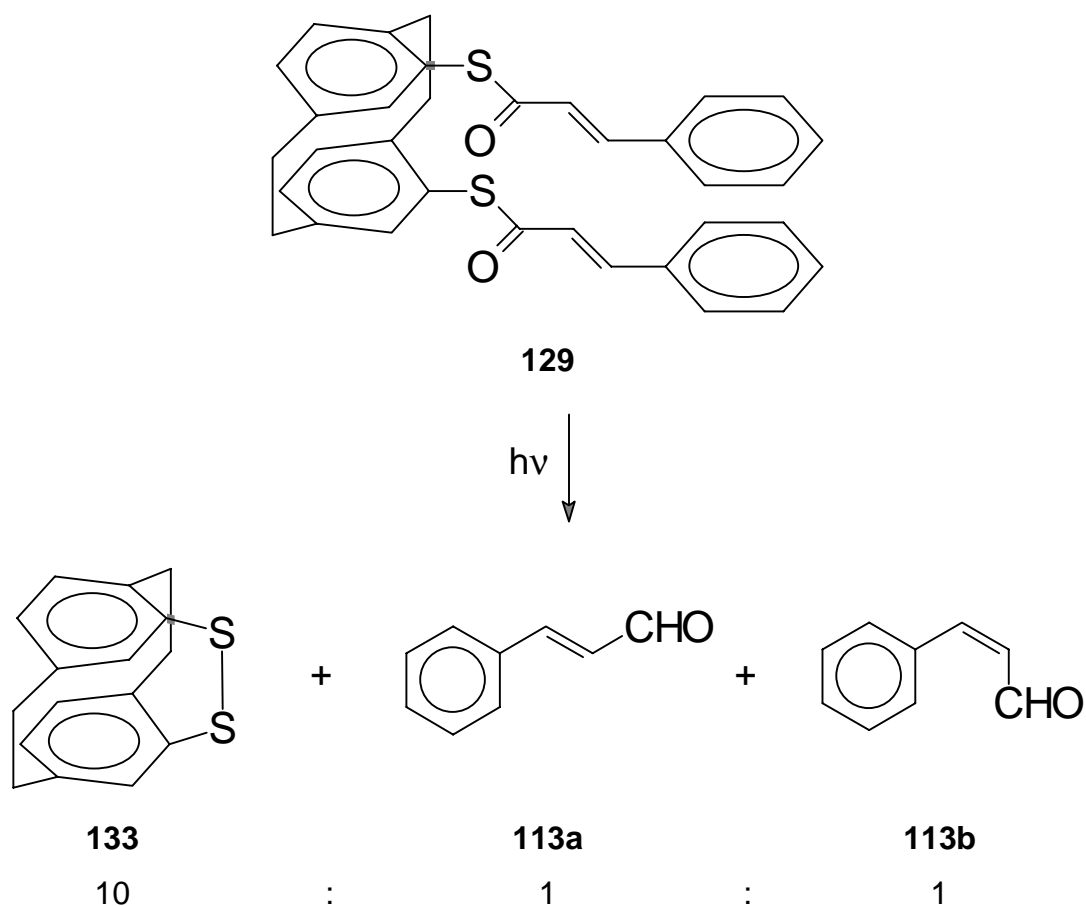
Eine nichtparallele Anordnung der Zimtsäurereste in **129** erscheint auch deswegen sehr wahrscheinlich zu sein, da für den Dizimtsäureester **132** mittels Röntgenstrukturanalyse eine ganz ähnliche Geometrie der Seitenketten im Kristall bewiesen werden konnte^[64]. Analog zu **132** sollte sich mit dem Thioaddukt **129** in Lösung keine stereospezifische [2+2]-Cycloaddition realisieren lassen; die Anbindung über Thiobrücken (bzw. $\text{CH}_2\text{-O}$ -Brücken in **132**) erlaubt keine parallele Anordnung der Zimtsäureketten von ausreichender Starrheit. Um dies zu verifizieren, wurden die photochemischen Eigenschaften von **129** näher untersucht.

**129****132**

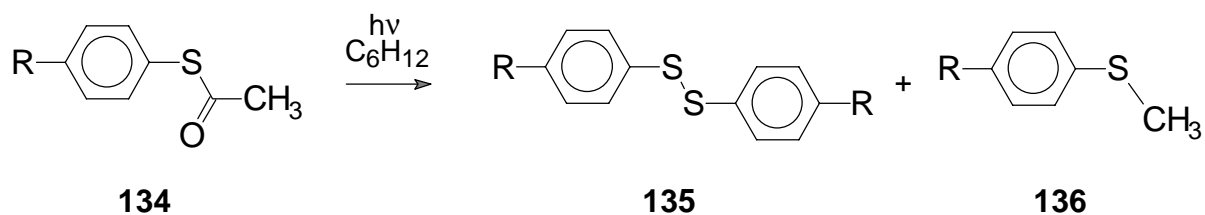
3.2.2 Bestrahlungen mit polychromatischem Licht

Bei der Bestrahlung einer Lösung des Dithioats **129** ($c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in CD_2Cl_2 mit dem Licht einer 150 W Hg-Mitteldrucklampe durch Pyrex, stellt man mittels ^1H NMR-Reaktionskontrolle fest, daß bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 0.5 h neue Signale zu erkennen sind. Im Verlauf der Reaktion sinkt die Intensität der Signale des Ausgangsmaterials, bis nach einer Bestrahlungsdauer von 20 h schließlich NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden kann. Neben wenig aussagekräftigen Signalbergen geringer Intensität bei $\delta = 2.5\text{--}3.0$ und $7.0\text{--}7.5$, die allenfalls auf die Entstehung oligo- bzw. polymerer Nebenprodukte hindeuten, läßt das ^1H NMR-Spektrum den Schluß zu, daß ein neues *pseudo-geminal* substituiertes [2.2]Paracyclophanderivat als Hauptprodukt gebildet wurde: Neben Multipletts bei $\delta = 2.44\text{--}2.52$, 3.01 bzw. $3.79\text{--}3.84$ (Ethanobrückenprotonen des [2.2]Paracyclophangerüsts), wird im Bereich aromatisch gebundener Protonen ein Dublett bei $\delta = 6.37$ ($J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$), ein weiteres Dublett bei $\delta = 6.47$ ($J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$), sowie ein Doppeldublett bei $\delta = 6.88$ ($J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$) gefunden. In dem für Cyclobutanprotonen charakteristischen Bereich werden jedoch keine neuen Resonanzsignale beobachtet.

Wiederholt man den Versuch im präparativen Maßstab in abs. entgastem Dichlormethan (siehe Abschnitt 6.5.10, S. 146), so kann nach säulenchromatographischer Reinigung in 76 % Ausbeute ein gelber Feststoff isoliert werden, der nach Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer authentischen Probe als 1,2-Dithia-[2.2.2](1,2,5)(1,2,5)-cyclophan (**166**) identifiziert wurde. Im ^1H NMR-Spektrum des Rohprodukts konnten weiterhin *trans*-Zimtaldehyd (**113a**), sowie *cis*-Zimtaldehyd (**113b**) nachgewiesen werden. Aus den Integralen im ^1H NMR-Spektrum des Rohprodukts folgt, daß die beiden isomeren Zimtaldehyde **113a** bzw. **113b** und das Dithiacyclophan **133** im Verhältnis 1 : 5 vorliegen.



Ein ganz ähnlicher Reaktionsverlauf ist in der Literatur beschrieben für die Photolyse aromatischer S-Arylthioester (**134**):



R = Me, NMe₂, NO₂

Unter Abspaltung des Acylrestes werden dabei Thiylradikale gebildet, die sich durch Dimerisierung stabilisieren^[65]. Eine FRIES-Umlagerung wird hingegen nicht beobachtet^[66].

3.2.3 Bestrahlungen mit Licht definierter Wellenlänge

Strahlt man bei einer Lösung des Dithioats **129** in abs. CH_2Cl_2 ($c \cdot 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit monochromatischem Licht ins Absorptionsmaximum bei 299 nm ein und verfolgt die Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie, so ergibt sich das in Abbildung 12 dargestellte Bild.

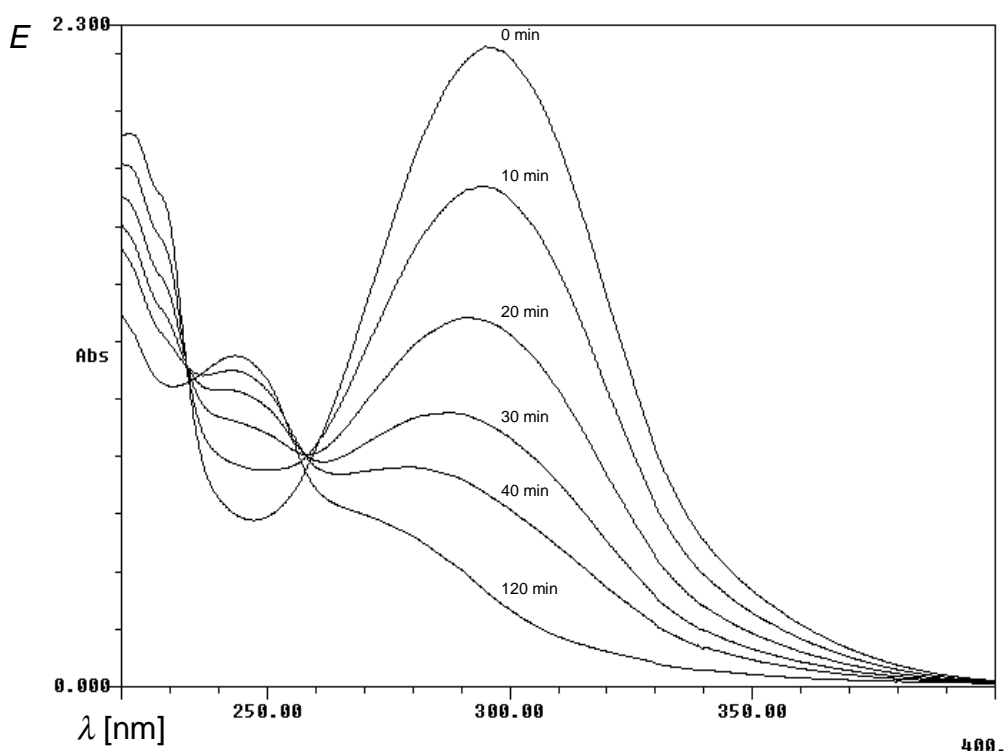


Abb. 12: Überlagerte UV/Vis-Spektren einer Lösung von **129** in abs. CH_2Cl_2 ($c \cdot 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei unterschiedlicher Bestrahlungsdauer; (E : Extinktion; λ : Wellenlänge).

Mit steigender Bestrahlungsdauer verliert das Maximum bei 299 nm an Intensität, wobei ein neues Maximum bei 243 nm entsteht. Bei 233 nm bzw. 259 nm befinden sich isosbestische Punkte. Die für diese Reaktion gemessenen Reaktionsquantenausbeuten sind schwach abhängig vom Lösungsmittel, in dem bestrahlt wird (Tabelle 4). Im Vergleich zu Acetonitril wird in Methylcyclohexan eine um 60 % geringere Reaktionsquantenausbeute gefunden. Die Ursache hierfür könnte in der unterschiedlichen Viskosität^[67] der Lösungsmittel liegen: Methylcyclohexan ($\eta_{25} = 0.68 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) ist wesentlich viskoser als Acetonitril ($\eta_{25} = 0.35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). Nach der photochemisch induzierten homolytischen Spaltung der CS- σ -Bindung kann das

gebildete Cinnamylradikal in Acetonitril schneller vom Thiylradikal wegdiffundieren als im viskoserem Methylcyclohexan. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Cinnamylradikal mit dem Thiylradikal wieder rekombiniert (Rückreaktion), ist daher in Acetonitril geringer als in Methylcyclohexan. Dies jedoch begünstigt die Bildung des intramolekularen Thiylrekombinationsprodukts, was in der höheren Reaktionsquantenausbeute zum Ausdruck kommt.

Tab. 4: Reaktionsquantenausbeuten Φ_R für die Bestrahlung von **129** in unterschiedlichen Lösungsmitteln; λ_{irr} ist die Wellenlänge bei der bestrahlt wurde und entspricht dem langwelligen Absorptionsmaximum von **129** im jeweiligen Lösungsmittel.

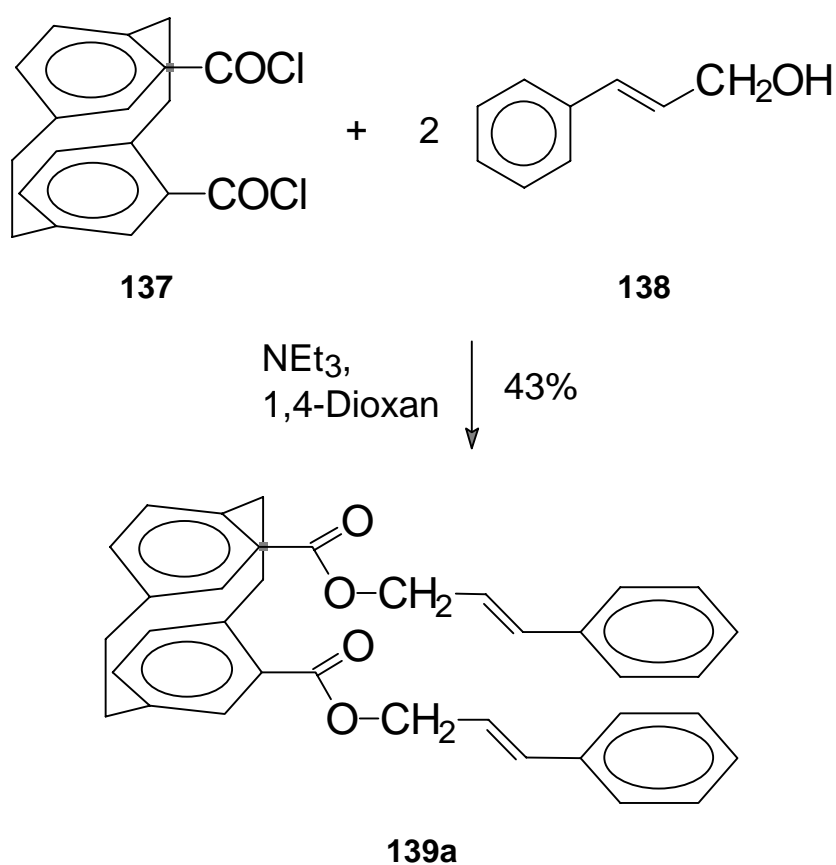
Lösungsmittel	λ_{irr} [nm]	$10^2 \cdot \Phi_R$
Methylcyclohexan	289	1.7
Dichlormethan	299	2.4
Acetonitril	295	2.8
Methanol	300	2.3

3.3 Anbindung über die Carbonsäureestergruppe

Wie im letzten Abschnitt dargelegt wurde, wird die CS- σ -Bindung in Verbindung **129** bei Bestrahlung homolytisch gespalten. Diese Spaltung läuft dabei als bevorzugte Reaktion ab und es wird keine [2+2]-Cycloaddition zwischen den CC-Doppelbindungen beobachtet. Die Photostabilität der Linkergruppe ist jedoch eine erforderliche Vorbedingung für die topochemische Reaktionskontrolle in Lösung mit wiederverwendbaren Paracyclophantemplaten. Im Gegensatz zu den Thioaten zerfallen Carbonsäureester nicht photolytisch in zwei Radikalhälften. Aus diesem Grund sollte das photochemische Verhalten eines [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure-dizimtalkoholesters (**139a**) untersucht werden.

3.3.1 Synthese des Diesters 139a

Wie bereits bekannt ist, kann Verbindung **139a** durch Erhitzen von [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylchlorid) (**137**) und 2 Äquivalenten *trans*-Zimtalkohol (**138**) in Pyridin erhalten werden^[68]. Arbeitet man jedoch in abs. 1,4-Dioxan und setzt Triethylamin als Base ein, so läßt sich die Aufarbeitung der Reaktion vereinfachen und Verbindung **139a** in höherer Ausbeute isolieren (siehe Abschnitt 6.5.11, S. 147).

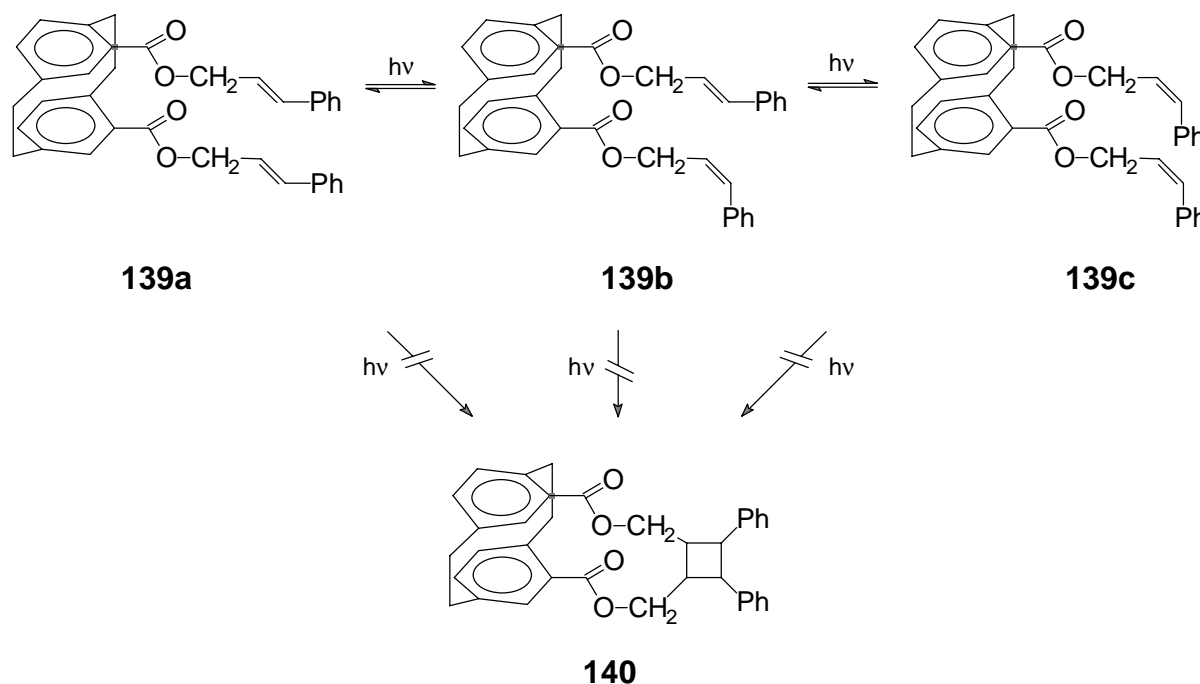


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel wird Verbindung **139a** als viskoses farbloses Öl erhalten, das langsam zu einem Glas erstarrt. Die spektroskopischen Daten des erhaltenen Materials stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.

3.3.2 Photochemisches Verhalten von 139a

Um die Photoreaktivität des Diesters **139a** zu untersuchen, wurden verdünnte Lösungen dieser Substanz in entgastem CDCl_3 , CD_2Cl_2 bzw. $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ($c \cdot 10^{-2}$ – $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit dem Licht einer 150 W-Hg-Mitteldrucklampe durch Pyrex bestrahlt. Die Reaktion verlief in allen drei Lösungsmittel ähnlich. Die Ergebnisse werden im folgenden exemplarisch für das Experiment in CD_2Cl_2 beschrieben:

Nach 6 h Bestrahlung einer Lösung von **139a** in entgastem CD_2Cl_2 ($c \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) stellt man bei längeren Bestrahlungszeiten im ^1H NMR-Spektrum keine weitere Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Probe fest (siehe Abschnitt 6.5.12, S. 149). Bei einer RP-HPLC-Analyse (MeOH) der klaren farblosen Reaktionslösung werden neben dem Edukt zwei Reaktionsprodukte mit ähnlichen Retentionszeiten und UV/Vis-Absorptionseigenschaften detektiert. Eine Analyse des ^1H NMR-Spektrums der Reaktionslösung zeigt, daß es sich bei den beiden Verbindungen um die isomeren Diester **139b** (*cis-trans*-Konfiguration an den CC-Doppelbindungen) bzw. **139c** (*cis-cis*-Konfiguration an den CC-Doppelbindungen) handelt.



Betrachtet man im ^1H NMR-Spektrum den Bereich zwischen $\delta = 5.90$ und 6.50 vor Bestrahlung und nach Einstellung des quasistationären Zustands, so ergibt sich folgendes Bild:

Vor der Bestrahlung findet man in diesem Bereich nur ein Doppeltriplett bei $\delta = 6.45$ für die Doppelbindungsprotonen in α -Stellung zu den Ester- CH_2 -Gruppen (H-19, H-29). Die Kopplungskonstante für die 3J -Kopplung mit den Doppelbindungsprotonen H-20 bzw. H-30 beträgt 15.9 Hz , was typisch für *trans*-Zimtsäurederivate ist^[69]. Im quasistationären Zustand werden drei weitere Doppeltripletts bei 6.40 , 6.02 bzw. $\delta = 5.96$ beobachtet (siehe Abb. 13). Das Signal bei $\delta = 6.40$ mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 15.9\text{ Hz}$ ist dem entsprechenden Proton an der *trans*-Doppelbindung im *cis-trans*-Isomer **139b** zuzuordnen. Die Doppeltripletts bei $\delta = 6.02$ und 5.96 zeigen für *cis*-ständige Doppelbindungsprotonen charakteristische Kopplungskonstanten ($^3J = 11.8\text{ Hz}$). Nach Auswertung der Integrale kann das Doppeltriplett bei $\delta = 5.96$ den Protonen H-19 bzw. H-29 im *cis-cis*-Isomer **139c** zugewiesen werden; das Multiplett bei $\delta = 6.02$ entspricht dem jeweiligen an der *cis*-Doppelbindung gebundenen Proton im *cis-trans*-Isomer **139b**. Aus den integrierten Signalen lässt sich ebenfalls feststellen, in welchem Verhältnis die drei isomeren Diester **139a–c** im quasistationären Gleichgewicht vorliegen. Demnach besteht das Gemisch zu etwa 10% aus dem Edukt **139a**, zu 44% aus dem *cis-trans*-Isomer **139b** und zu 46% aus dem *cis-cis*-Isomer **139c**.

Auch bei längeren Bestrahlungsdauern (bis zu 7 d) werden mittels NMR und RP-HPLC keine Anhaltspunkte für die Bildung intramolekularer $[2+2]$ Cycloaddukte (**140**) gefunden.

Die Carbonsäureestergruppen in **139a** sind zwar offensichtlich photostabil, bieten jedoch keine Möglichkeit, die beiden Zimtalkoholchromophore in einer geeigneten Weise starr und parallel vorzuorientieren. Wie im Fall der reinen *trans*-Zimtsäure (siehe Abschnitt 1, S. 2), wird die absorbierte Photoenergie vom Molekül sehr effektiv durch *cis-trans*-Isomerisierungsreaktionen abgegeben.

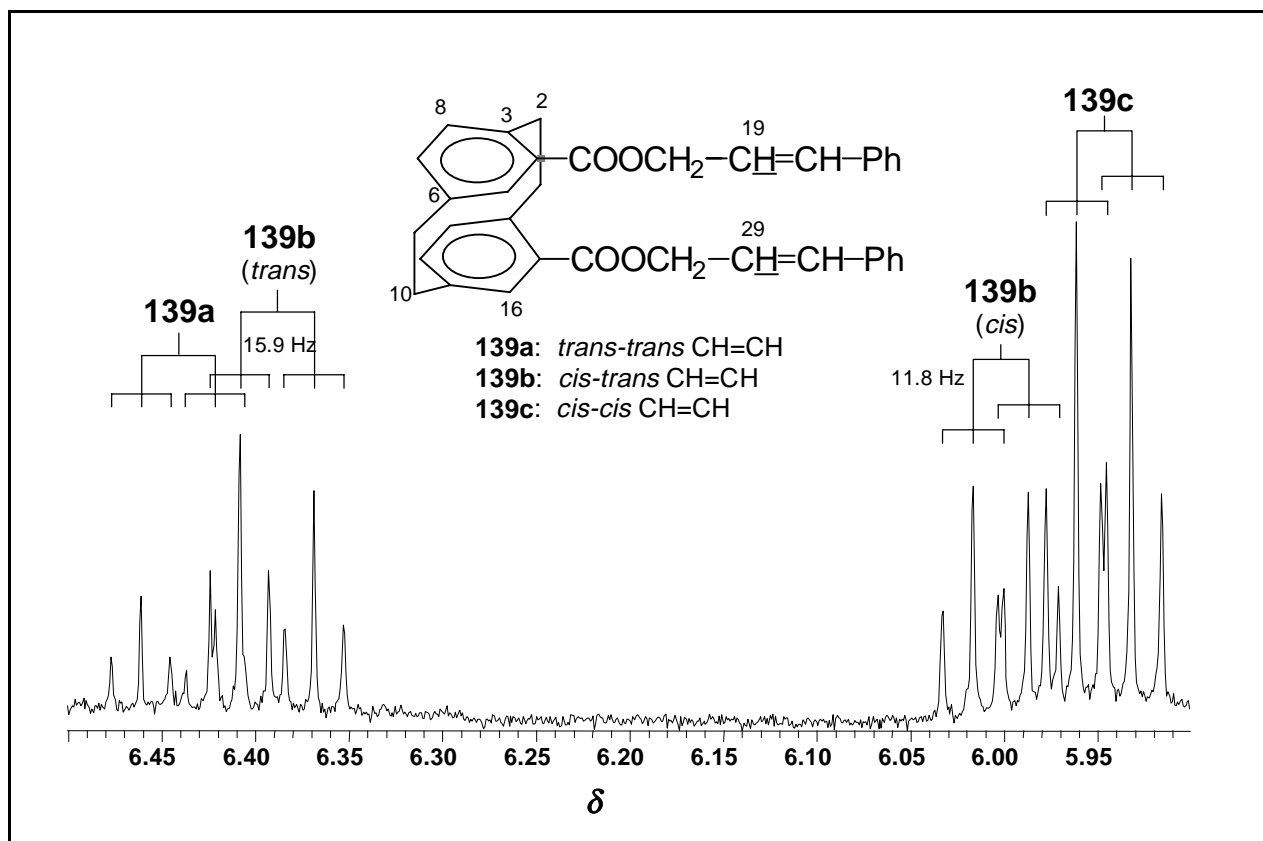
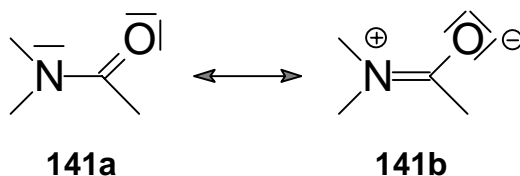


Abb. 13: ^1H NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs aus **139a–c** nach 115 h Bestrahlung; abgebildet ist der Bereich, in dem die Protonen H-19 bzw. H-29 in Resonanz treten.

3.4 Anbindung über die Amidogruppe

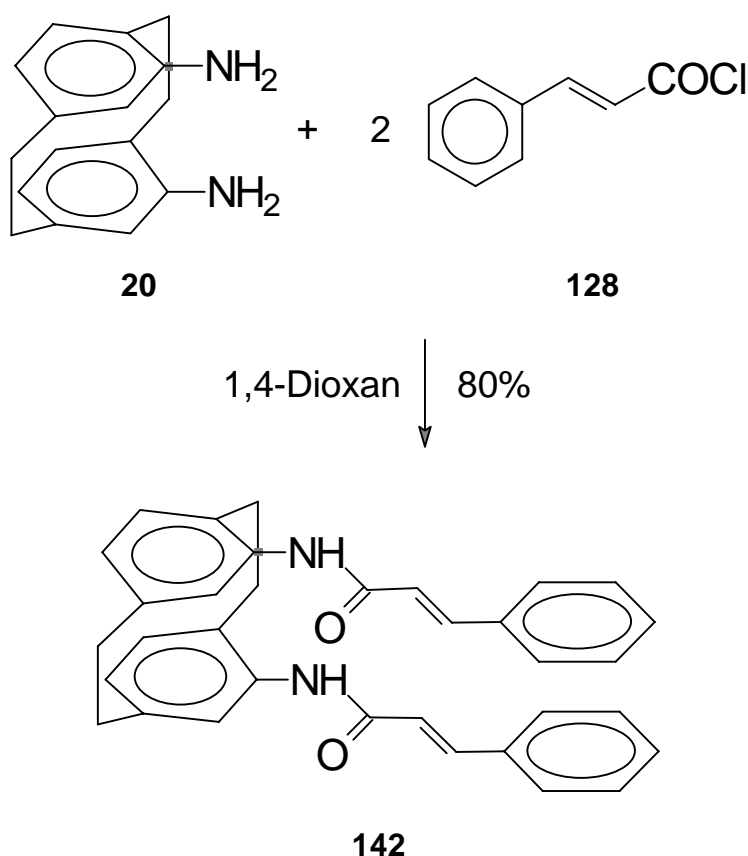
Eine alternative Möglichkeit, den Zimtsäurechromophor an das [2.2]Paracyclophangerüst anzubinden, sollte mit Hilfe von Amidfunktionen realisierbar sein. Aufgrund ihres Doppelbindungscharakters (mesomere Grenzstruktur **141b**) ist die Rotation um die amidische Bindung erschwert.



Im Gegensatz zu Carbonsäureestergruppen sind Amidgruppen also starrer. Diese Eigenschaft und die Photostabilität machen die Amidfunktion zu einem potentiellen Linker, was im folgenden untersucht werden soll.

3.4.1 Synthese und Struktur des Bis-Zimtsäureamids **142**

Durch Reaktion von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) mit zwei Äquivalenten *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) bei Raumtemp. in abs. 1,4-Dioxan wird das [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(zimtsäureamid) **142** in guter Ausbeute erhalten (siehe Abschnitt 6.5.13, S. 150).



Nach Säulenchromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Aceton wird **142** als farbloser amorpher Feststoff erhalten. Durch langsames Abdampfen bei Raumtemp. konnten aus einer gesättigten Acetonlösung von **142** einkristalline farblose Nadeln erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

Das Bis-Zimtsäureamid **142** kristallisiert mit zwei Molekülen unterschiedlicher Konformation in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die beiden Stickstoffe sind 338.2 pm (bzw. 339.4 pm für das Konformer **142'**) voneinander entfernt. Jeweils ein

Carbonylsauerstoff ist mit einem Amidstickstoff über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke verbunden (siehe Abbildung 14 a).

Der entsprechende zweite Carbonylsauerstoff bindet über eine intermolekulare Wasserstoffbrücke an den Amidstickstoff eines benachbarten Moleküls, sodaß es pro Elementarzelle zu einer tetrameren Anordnung kommt. Durch die intramolekulare H-Brücke liegen die Zimtsäurechromophore eines Moleküls nicht parallel zueinander: Die Enon-Ebenen stehen in einem Winkel von 91.1° (bzw. 92.5° für das Konformer **142'**) praktisch senkrecht aufeinander. Die Zentren der beiden Doppelbindungen haben einen intramolekularen Abstand von 414.6 pm (bzw. 438.7 pm für das Konformer **142'**). Einige ausgewählte Strukturdaten für die Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Eine ausführliche Auflistung der Bindungslängen und Bindungswinkel befindet sich in Abschnitt 7.5 (S. 173).

Tab. 5: Strukturdaten der Wasserstoffbrücken von Verbindung **142** im Kristall; die Abstände d sind in [pm], die Winkel φ in $[\circ]$ angegeben.

Intramolekulare H-Brücken		Intermolekulare H-Brücken	
$d(\text{N2}-\text{O1})$	287.9	$d(\text{N1}-\text{O1}')$	288.1
$d(\text{H}_{\text{N2}}-\text{O1})$	202.7	$d(\text{H}_{\text{N1}}-\text{O1}')$	201.1
$d(\text{N1}'-\text{O2}')$	283.7	$d(\text{N2}'-\text{O2})$	282.0
$d(\text{H}_{\text{N1}}'-\text{O2}')$	197.5	$d(\text{H}_{\text{N2}}'-\text{O2})$	194.9
$\varphi(\text{N2}-\text{H}_{\text{N2}}-\text{O1})$	162.8	$\varphi(\text{N1}-\text{H}_{\text{N1}}-\text{O1}')$	171.7
$\varphi(\text{N1}'-\text{H}_{\text{N1}}'-\text{O2}')$	166.4	$\varphi(\text{N2}'-\text{H}_{\text{N2}}'-\text{O2})$	177.9

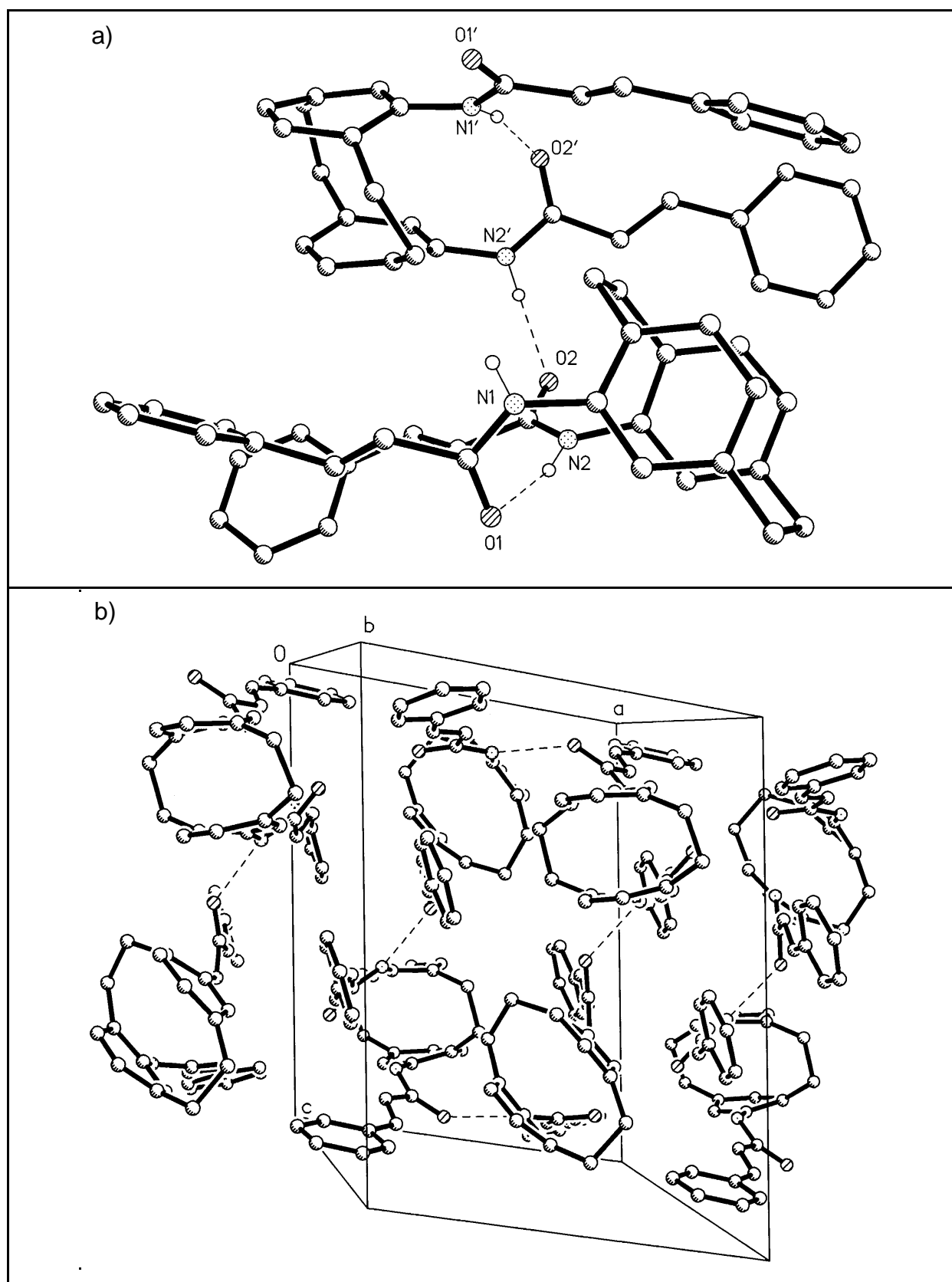


Abb. 14: a) Struktur der beiden Konformere von **142** im Kristall; b) Packungsbild, Gitterkonstanten der Elementarzelle: $a = 1162.3(3)$ pm, $b = 1459.0(4)$ pm, $c = 1545.8(4)$ pm; $\alpha = 84.94(2)^\circ$, $\beta = 80.67^\circ$, $\gamma = 87.37(2)^\circ$.

Ein Vergleich des UV-Spektrums des Bis-Zimtsäureamids **142** mit dem Absorptionsspektrum der Referenzverbindung **143** (Darstellung und spektroskopische Daten von **143** siehe Abschnitt 6.5.17, S. 156; röntgenstrukturanalytische Daten von **143** siehe Abschnitt 7.6, S. 178) gibt, ergänzend zu den Kristallstrukturdaten, einen Eindruck über die räumliche Anordnung der Zimtsäurechromophore von **142** im solvatisierten Zustand (Abbildung 15). Gesetzt den Fall, daß beide Zimtsäurechromophore in **142** völlig unabhängig voneinander sind, würde man für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε am Absorptionsmaximum bei etwa 280 nm einen etwa doppelt so großen Wert wie für die Referenzverbindung **143** erwarten. Tatsächlich findet man, daß der besagte ε -Wert um den Faktor 1.8 größer ist als bei dem *p*-Xylyl-zimtsäureamid **143**. Dies ist ein Hinweis auf eine schwache elektronische Wechselwirkung und daher auch räumliche Nähe beider Zimtsäurechromophore von Verbindung **142** in Lösung.

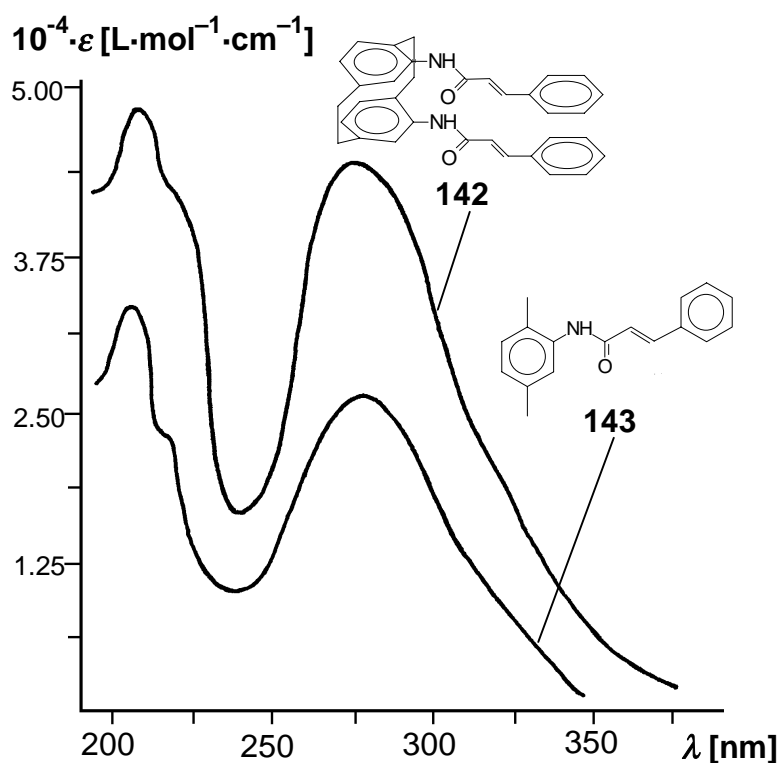


Abb. 15: UV-Spektren des Bis-Zimtsäureamids **142** und der Referenzverbindung **143** in MeCN; (ε : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, λ : Wellenlänge).

3.4.2 Photochemisches Verhalten von **142**

Im Vorfeld der Untersuchungen zur Photoreaktivität wurden Bestrahlungsexperimente in entgastem deuterierten Solventien durchgeführt, um die Reaktionen ^1H NMR-spektroskopisch verfolgen zu können. Als Lösungsmittel kamen dabei CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bzw. CD_3OD zur Anwendung. Die verdünnten Lösungen des Bis-Zimtsäureamids **142** in einem NMR-Röhrchen wurden mit dem Licht einer 150 W-Hg-Mitteldrucklampe durch Pyrexglas bestrahlt. In Deuteriochloroform sowie Dideuteriodichlormethan ($c \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde keine Photoreaktion beobachtet; bei längeren Bestrahlungszeiten in diesen Lösungsmitteln (70–100 h) konnte neben einer geringen Menge Edukt nur ein komplexes Gemisch nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte isoliert werden. In Hexadeuterioaceton bzw. Tetradeuteriomethanol hingegen fand eine photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition statt. Diese Ergebnisse werden nachfolgend für das Experiment in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ beschrieben:

Abbildung 16 zeigt das ^1H NMR-Spektrum der unbestrahlten Lösung des Bis-Zimtsäureamids **142** ($c \cdot 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ und die entsprechende Zuordnung der Signale.

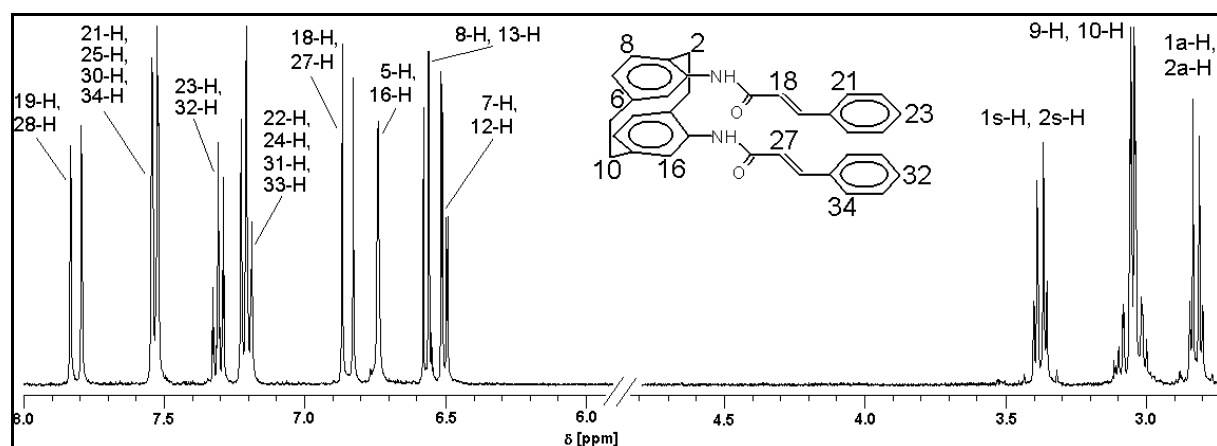
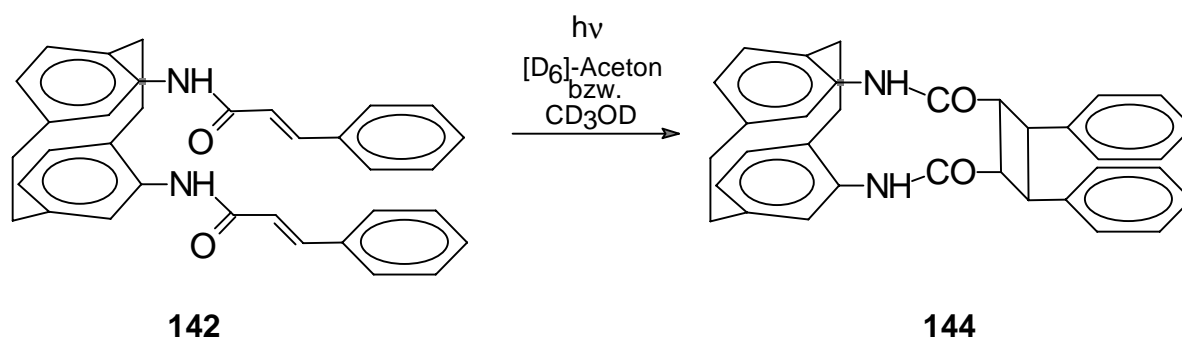


Abb. 16: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz) von **142** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

In Abbildung 17 ist der zeitliche Verlauf der Bestrahlung anhand von ^1H NMR-Spektren veranschaulicht. Bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 1.5 h erkennt man zwei neue Multipletts bei etwa $\delta = 4.36$ und 4.66. Mit fortschreitender Bestrahlungszeit werden diese Signale immer intensiver, während die Intensität der Eduktsignale abnimmt. Nach 66 h Bestrahlung erhält man ein ^1H NMR-Spektrum (siehe Abbildung 17 c), das auf ein *pseudo-geminal* disubstituiertes [2.2]Paracyclophanderivat als Photoprodukt schließen läßt. Anstelle von Dubletts für olefinisch gebundene Protonen findet man die schon erwähnten beiden Multipletts im charakteristischen Bereich für Cyclobutanprotonen.

Diese Beobachtungen, die auch bei einem analogen Experiment in CD_3OD -Lösung gemacht wurden, belegen, daß ein intramolekulares [2+2]-Cycloaddukt (**144**) gebildet wurde.



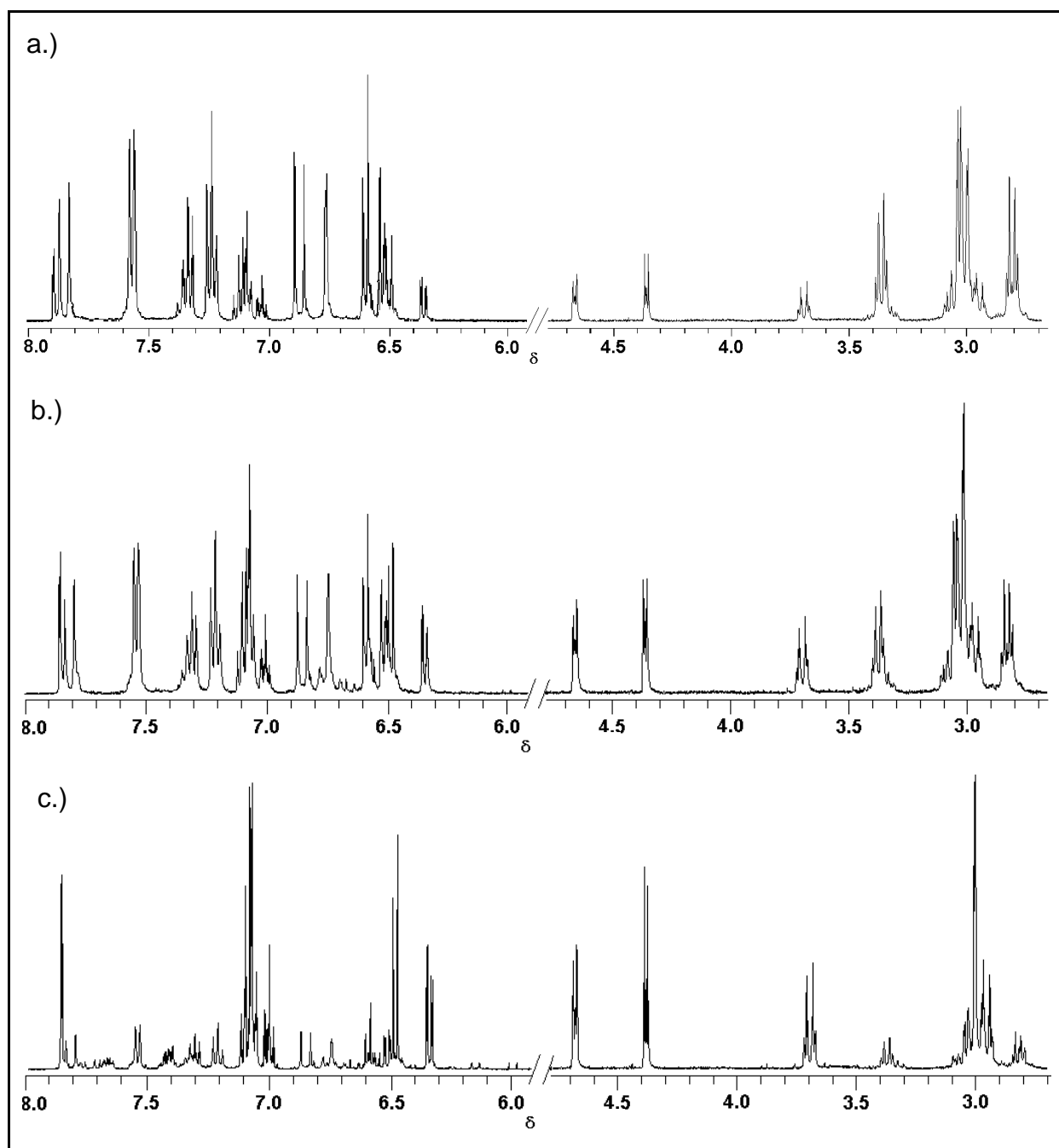


Abb. 17: ^1H NMR-Spektren von **142** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten: a) 20 h, b) 42 h, c) 66 h.

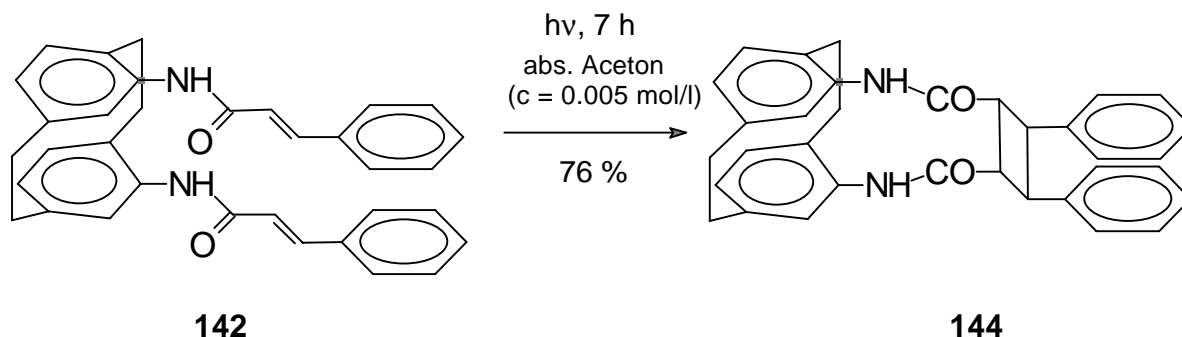
Daß diese Reaktion in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bzw. $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ abläuft und offensichtlich nicht in CDCl_3 sowie CD_2Cl_2 , liegt vermutlich an der unzureichenden Fähigkeit dieser beiden chlorierten Solventien, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Wie in Abschnitt 3.4.1 (S. 68) bereits gezeigt wurde, liegt Verbindung **142** im Kristall in einer für topochemisch kontrollierte $[2+2]$ -Cycloadditionen ungünstigen Geometrie vor. Auf der einen Seite liegen die intramolekularen Abstände der Doppelbindungscentren leicht über dem empirischen Grenzwert für topochemische Olefindimerisierungen von

410 pm; noch schwerer wiegt jedoch andererseits die Tatsache, daß die Ebenen der Zimtsäurechromophore nicht parallel zueinander sind, sondern nahezu senkrecht aufeinander stehen. Aus diesem Grund verlief ein Kontrollexperiment, bei dem eine fein pulverisierte Probe des Bis-Zimtsäureamids **142** im Feststoff bestrahlt wurde, unter quantitativer Rückgewinnung des Ausgangsmaterials (siehe Abschnitt 6.5.14, S. 152). In CDCl_3 bzw. CD_2Cl_2 -Lösung sind die Bis-Zimtsäureamidmoleküle zwar solvatisiert, die Ergebnisse aus den Bestrahlungsexperimenten belegen jedoch, daß die Geometrie der Cinnamoyleinheiten – wahrscheinlich durch eine in Lösung fortbestehende intramolekulare Wechselwirkung zwischen Carbonyl- und Aminogruppen – weiterhin keine Photodimerisierung zuläßt. In acetonischer sowie methanolischer Lösung ist dies nicht der Fall. Durch die polare Carbonylgruppe des Acetons bzw. die protisch polare Hydroxylgruppe im Methanol können Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amidfunktionen in Verbindung **142** ausgebildet werden. Dies führt dazu, daß im zeitlichen Mittel die Zimtsäurechromophore parallel zueinander orientiert sind, was experimentell in der Bildung des alleinigen Photoprodukts **144** zum Ausdruck kommt.

Es fällt positiv auf, daß bei der vorliegenden Photoreaktion NMR-spektroskopisch keine *cis-trans*-Isomerisierung der olefinischen Doppelbindungen in Verbindung **142** beobachtet werden konnte. Analog dem photochemischen Verhalten der Cinnamophane **8–10** (siehe Abschnitt 1, S. 3) ist die [2+2]-Cycloaddition hier also ebenfalls die bevorzugte chemische Reaktion. Die zugehörige Reaktionsquantenausbeute^[70] in MeOH (Anregungswellenlänge $\lambda = 279 \text{ nm}$) beträgt hingegen nur $\Phi_R \cdot 10^{-4}$ und ist damit um den Faktor 10.000 kleiner als die für die Cinnamophane **8–10** ermittelten Werte. Trotz der günstigen geometrischen Orientierung der photoaktiven Gruppen in Verbindung **142** geht ein Großteil der absorbierten Energie offenbar durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse verloren.

3.4.3 Synthese und Eigenschaften des Photoprodukts 144

Die im letzten Abschnitt beschriebene Photoreaktion wurde im präparativem Maßstab wiederholt, um das Cycloaddukt **144** in reiner Form isolieren und vollständig charakterisieren zu können (siehe Abschnitt 6.5.15, S. 153). Dazu wurde eine Lösung von Verbindung **142** in abs. Aceton ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), das durch Einleiten von trockenem N_2 -Gas von Sauerstoff befreit wurde, in einem Tauchbrennerreaktor mit dem Licht einer 150 W Hg-Mitteldrucklampe (Pyrexfilter) bestrahlt. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer wird eine zunehmende Färbung der ursprünglich farblosen Lösung ins Gelbliche beobachtet. Nach 7 h wird die Bestrahlung abgebrochen, da nach dünnschichtchromatographischer Analyse der Reaktionslösung kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Neben einem Startfleck wird ein intensiver Produktfleck detektiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt in Form eines hellbraunen Feststoffs wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.



Der so erhaltene farblose bis schwach hellgraue amorphe Feststoff wurde aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften als Verbindung **144** identifiziert. Die chemische Ausbeute der Reaktion von 76 %, die leichte Gelbfärbung bei der Bestrahlung sowie der Startfleck im DC der Rohlösung deuten auf oligo- bzw. polymere Zersetzungsprodukte hin, die durch intermolekulare Dimerisierungen entstanden sein könnten.

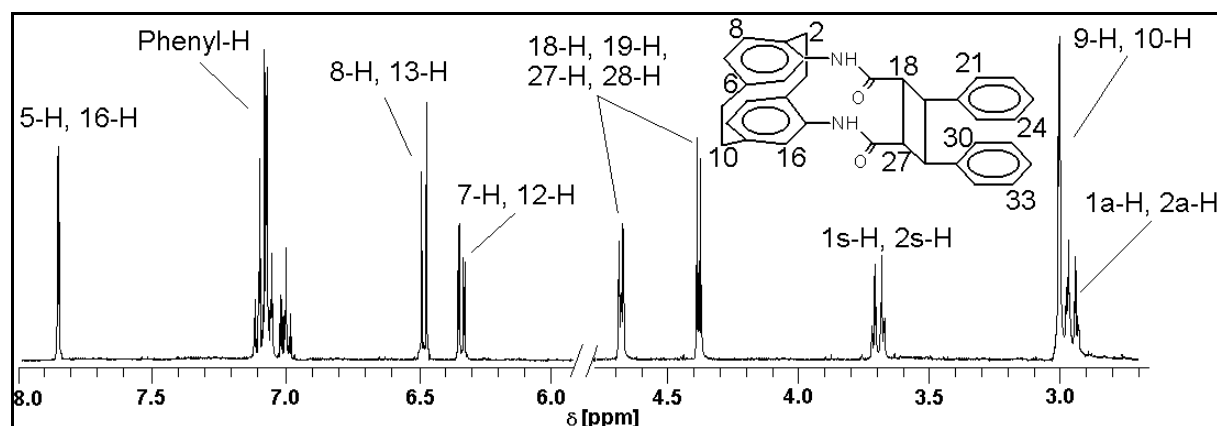


Abb. 18: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz) von **144** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

Die einheitliche Stereochemie am Cyclobutanring wird durch die NMR-Spektroskopie belegt: Im ^1H NMR-Spektrum (siehe Abbildung 18) treten die Cyclobutanprotonen in Form zweier Multipletts bei $\delta = 4.36\text{--}4.38$ (18-H, 27-H) und $\delta = 4.66\text{--}4.67$ (19-H, 28-H) in Resonanz. Im DEPT-Spektrum des ^{13}C NMR-Experiments werden im Cyclobutanbereich zwei CH-Signale bei $\delta = 42.6$ (C-18, C-27) sowie $\delta = 47.9$ (C-19, C-28) beobachtet. Auch die nicht dem Cyclobutanring zugehörigen Kohlenstoffatome zeigen ein Signalmuster, das auf eine Symmetrieebene schließen lässt; so findet man zwei Resonanzlinien für die C-Atome der Ethanobrücken, sechs Signale im Cyclophanbereich, sowie ein Singulett für die Carbonylgruppe. Nur aufgrund der NMR-Daten kann also eine Stereochemie am Cyclobutanring, die aus der Addition einer *trans*-konfigurierten an eine *cis*-konfigurierte Doppelbindung resultiert, ausgeschlossen werden. Die Frage schließlich, ob es sich bei dem Cycloaddukt **144** um eine Verbindung handelt, die nach intramolekularer Dimerisierung zweier *cis*-konfigurierter bzw. zweier *trans*-konfigurierter Doppelbindungen entstanden ist, kann leicht beantwortet werden: Einerseits werden bei der Photoreaktion von **142** nach **144** keine *cis-trans*-Isomerisierungen an den Doppelbindungen beobachtet; zum anderen ist bekannt, daß zwei *cis*-Olefine erst nach Isomerisierung zur *trans*-Konfiguration dimerisieren, da der angeregte Zustand eines *cis*-Olefins eine im Vergleich zu *trans*-Olefinen geringere Lebensdauer besitzt^[71]. Aus diesen Gründen kann die Bildung eines *cis-cis*-Dimerisierungsprodukts ausgeschlossen werden.

Von Verbindung **144** wurden nach Kristallisation aus MeOH/Methylisobutylketon einkristalline farblose Nadeln erhalten. Die Einheitszelle konnte einem monoklinen Kristallsystem zugeordnet werden, die Bestimmung der Raumgruppe mißlang jedoch und so konnte die Kristallstruktur nicht gelöst werden^[72].

Eine strukturelle Besonderheit von Verbindung **144** tritt beim Vergleich des ^1H NMR-Spektrums mit dem des Ausgangsmaterials **142** zutage: Die zu den Amidsubstituenten *ortho*-ständigen Cyclophanprotonen 5-H und 16-H treten bei $\delta = 7.86$ in Resonanz. Im Vergleich mit den analogen Protonen im Bis-Zimtsäureamid **142** ist dieses Signal ungewöhnlich stark nach tiefem Feld verschoben (siehe Tabelle 6).

Tab. 6: Chemische Verschiebungen δ ausgewählter Protonen in **142** und **144** und Differenz $\Delta\delta$ aus den beiden Werten.

Protonen	Signalmultiplizität	δ		$\Delta\delta$
		Bis-Zimtsäureamid (142)	Photoprodukt (144)	
1a-H, 2a-H	m	2.83	3.01	-0.18
1s-H, 2s-H	m	3.38	3.70	-0.32
9-H, 10-H	m	3.06	3.07	-0.01
5-H, 16-H	d	6.74	7.86	-1.12
7-H, 12-H	dd	6.50	6.34	+0.16
8-H, 13-H	d	6.57	6.48	+0.09

In Verbindung **144** sind die beiden Carbonylgruppen zwischen dem starren Cyclobutanring und dem [2.2]Paracyclophangerüst sterisch fixiert und zeigen in Richtung auf die *ortho*-Protonen 5-H bzw. 16-H. Diese Situation ist in Abbildung 19 veranschaulicht, in der die rechnerisch optimierte Molekülgeometrie (PM3) von Verbindung **144** dargestellt ist. Die besagten Protonen geraten in den magnetischen Anisotropiekegel der Carbonylgruppen und erfahren eine starke elektronische Entschirmung.

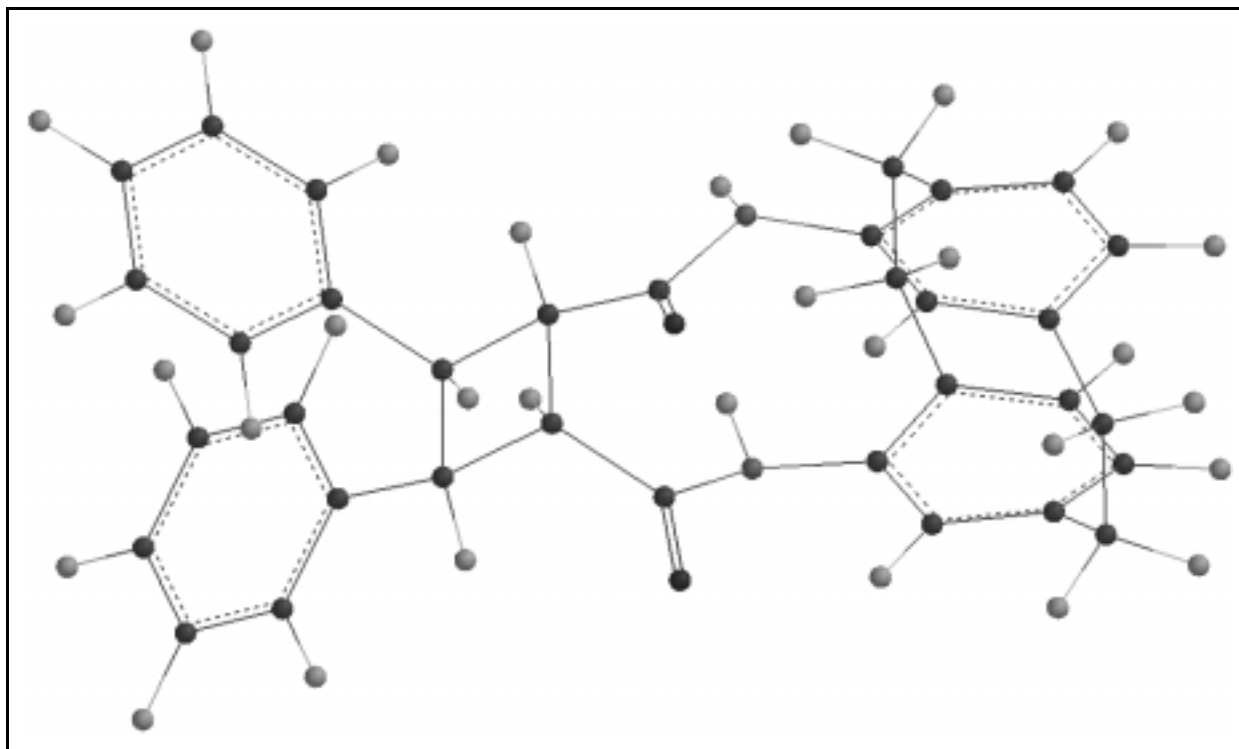
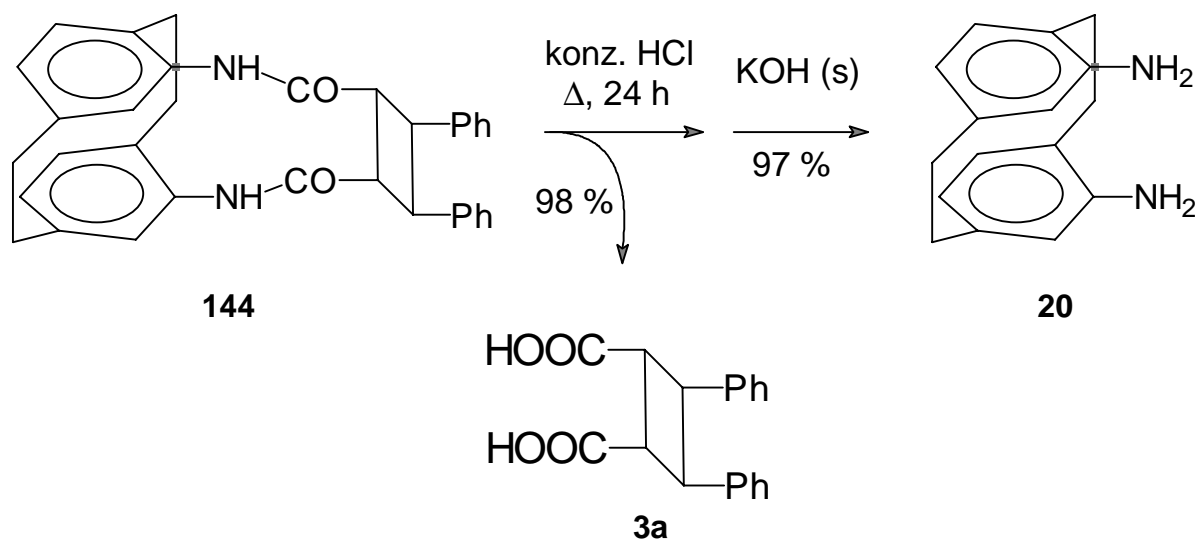


Abb. 19: PM3-optimierte Geometrie von **144**.

3.4.4 Abspaltung der β -Truxinsäure (3a) durch saure Hydrolyse von 144

Durch saure Hydrolyse der amidischen Bindung kann der Cyclobutanteil vom [2.2]Paracyclophangerüst abgelöst werden (siehe Abschnitt 6.5.16, S. 155).

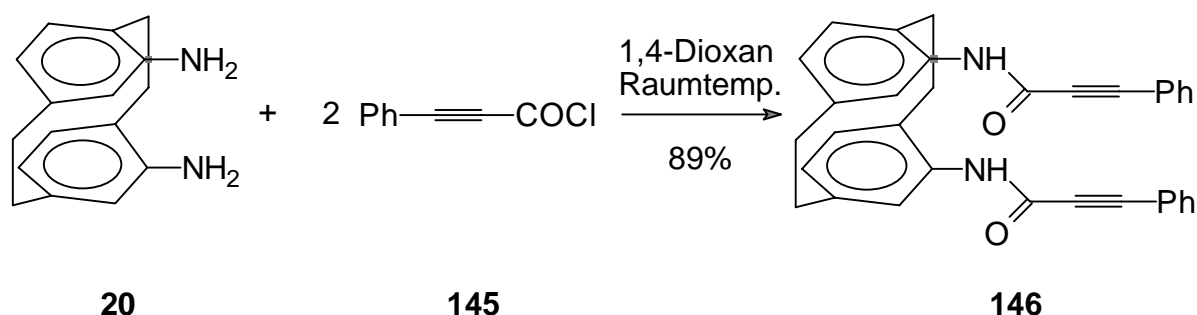


Die Spaltung der Amidgruppen erfolgt, indem man eine Suspension von Verbindung **144** in konz. Salzsäure 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. und Verdünnen mit Wasser kann durch Filtration die β -Truxinsäure (**3a**) in exzellenter Ausbeute (98 %) isoliert werden. Nach vorsichtiger Zugabe von festem KOH unter Kühlung fällt ein hellbrauner amorpher Feststoff aus. Dieser wurde aufgrund seiner spektroskopischen Daten nach Vergleich mit einer authentischen Probe als [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) identifiziert. Der Paracyclophanspacer wird praktisch quantitativ zurückgewonnen.

4 Andere Anbindungsmöglichkeiten

4.1 Kovalente Anbindung des Phenylpropioisäurechromophors

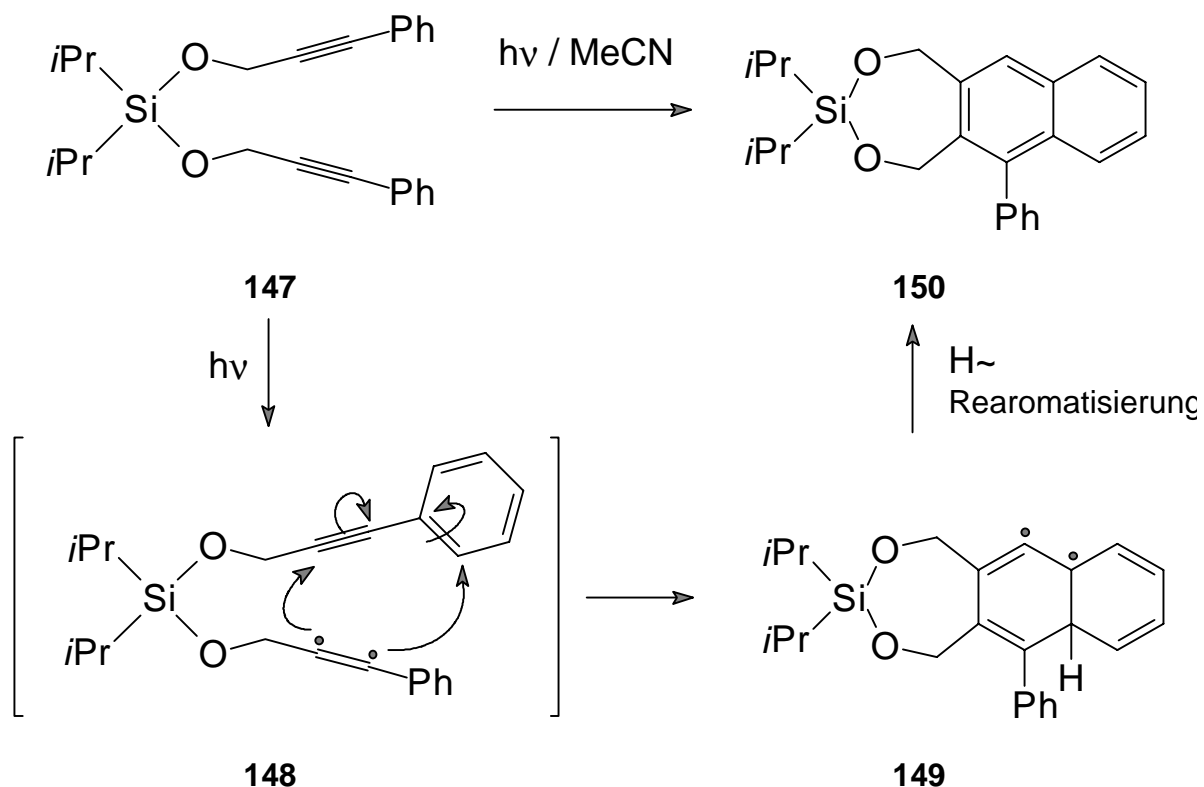
Analog der Umsetzung mit *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) (siehe Abschnitt 3.4.1, S. 67) kann [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) mit zwei Äquivalenten Propioisäurechlorid (**145**) bei Raumtemp. in abs. 1,4-Dioxan zur Reaktion gebracht werden. Man erhält das [2.2]Paracyclophan-4,15-bis(propiolamid) **146** in 89 % Rohausbeute.



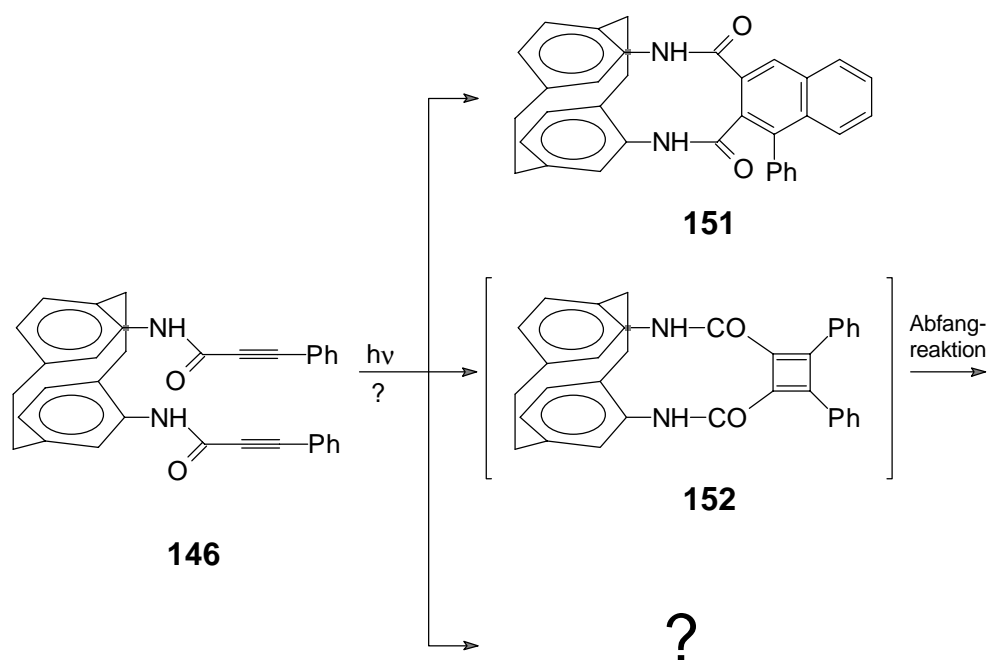
Verbindung **146** (ein hellbrauner amorpher Feststoff) zersetzt sich an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid N und konnte deshalb nicht chromatographisch gereinigt werden. Die spektroskopischen Daten sind in Abschnitt 6.6.1 (S. 158) aufgeführt.

Ähnlich wie im Bis-Zimtsäureamid **142** sollten sich die photoaktiven Gruppen in Verbindung **146** nahe genug sein, um bei photochemischer Anregung intramolekular miteinander zu reagieren.

Erst vor wenigen Jahren wurde das photochemische Verhalten des siloxanverbrückten Diins **147** untersucht^[73]. Bei der Bestrahlung von Verbindung **147** in Acetonitril mit einer 450 W Hg-Mitteldrucklampe (Quarzglasfilter) wurde kein Hinweis auf eine Cyclobutadienzwischenstufe gefunden. Der Mechanismus der Reaktion, bei der als Hauptprodukt das Naphthalinderivat **150** beobachtet wurde, verläuft dabei nach einem Vorschlag der Autoren über die beiden Diradikale **148** und **149**.



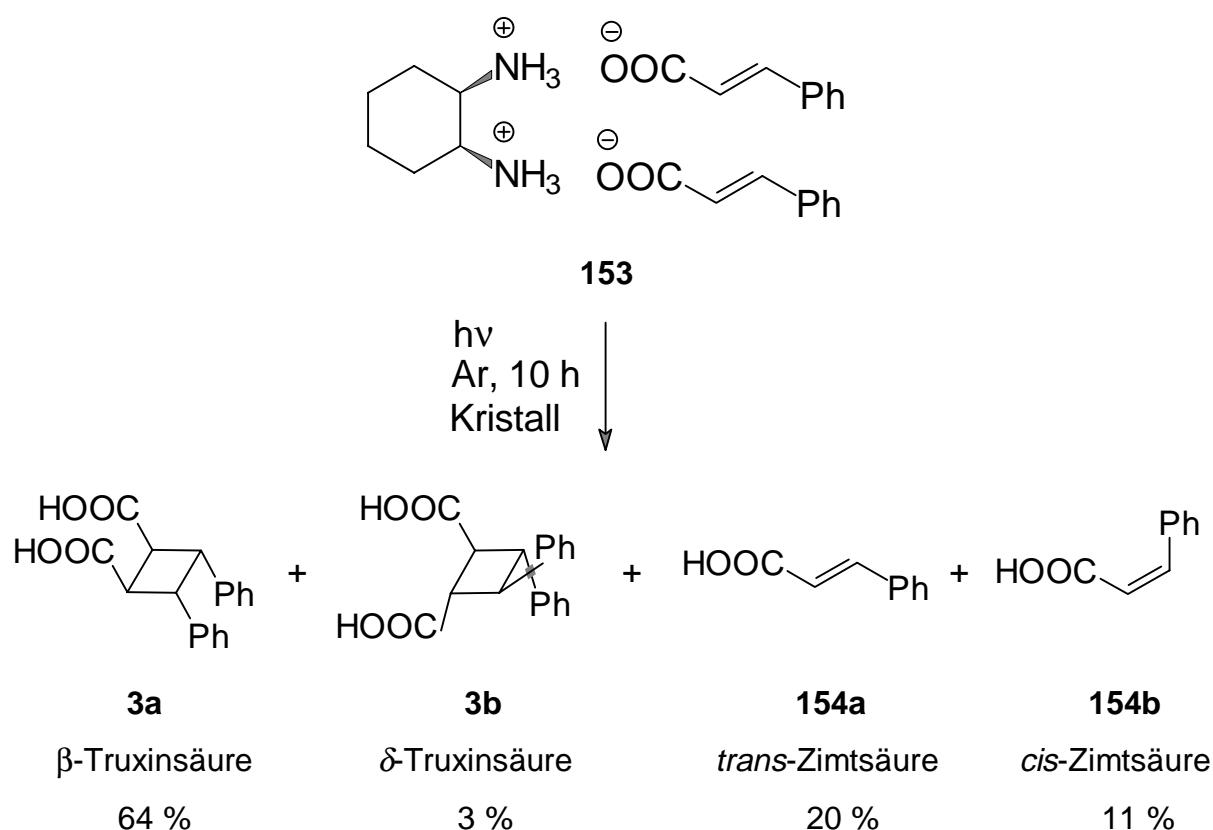
Es stellt sich hier die Frage, ob Verbindung **146** bei Bestrahlung in analoger Weise zum oben beschriebenen Beispiel reagiert (Verbindung **151**) oder ein anderer Reaktionsweg beschritten wird, eventuell über ein Cyclobutadienintermediat (**152**).



Untersuchungen zum photochemischen Verhalten des [2.2]Paracyclophan-bis(propiolamids) **146** wurden noch nicht durchgeführt.

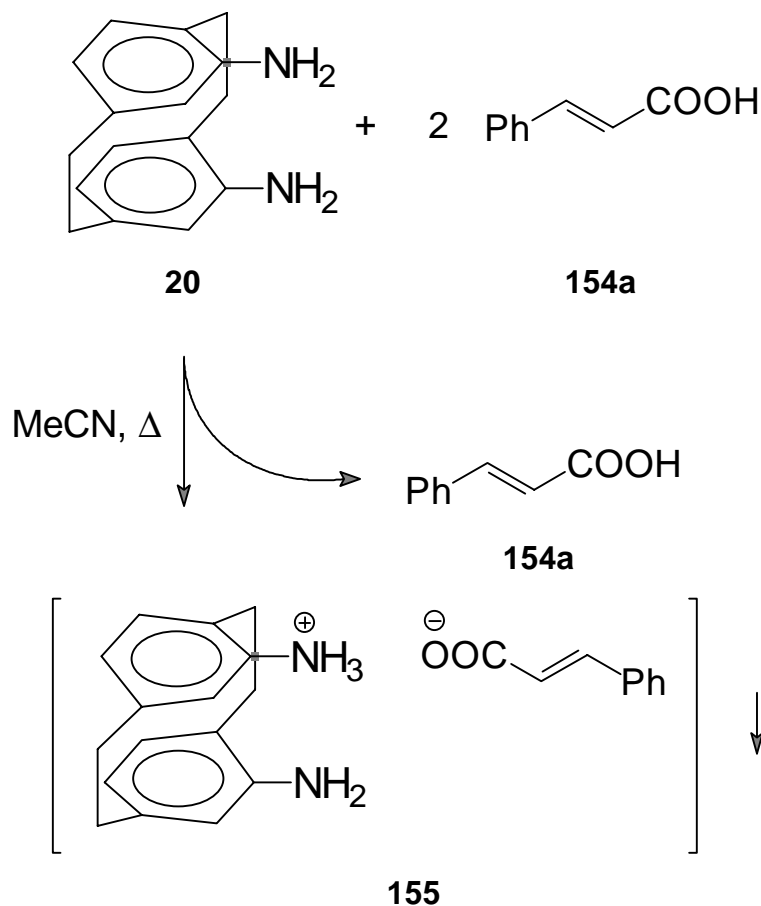
4.2 Ionische Anbindung des Zimtsäurechromophors

Nach dem topochemischen Prinzip verlaufende Photocycloadditionen im Feststoff führen zwar zur regio- bzw. stereoselektiven Bildung von Cycloaddukten, jedoch besitzt diese Methode keine große Bedeutung in der Synthesechemie. Wie bereits in Abschnitt 1 (S. 2) erwähnt wurde, besteht der große Nachteil der klassischen topochemisch kontrollierten Reaktionen darin, daß die für die Struktur des Photoprodukts entscheidende Kristallmorphologie des Ausgangsmaterials nicht gezielt beeinflusst werden kann. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Kokristallisation der photoaktiven Verbindung mit einem orientierenden Hilfsmolekül. So gelang es z.B., *trans*-Zimtsäure (**154a**) in Form eines Doppelsalzes mit *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**153**) so im Kristall zu orientieren, daß bei Bestrahlung bevorzugt β -Truxinsäure (**3a**) gebildet wurde^[74].



Ganz analog sollte es möglich, sein [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) mit 2 Äquivalenten *trans*-Zimtsäure (**154a**) in Form eines Doppelsalzes zu kristallisieren. Erhitzt man [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) mit der doppelten Stoffmenge *trans*-Zimtsäure (**154a**) in Acetonitril und läßt die Lösung abkühlen, so fallen hellgraue

Kristallplättchen aus (siehe Abschnitt 6.6.2, S. 160). Eine NMR-spektroskopische Analyse dieses Materials zeigte jedoch, daß es sich hierbei um ein 1 : 1-Addukt aus **20** und **154a** handelt.



Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur des Salzes **155** eindeutig aufgeklärt werden. Wie aus dem ^1H NMR-Spektrum von **155** ($[\text{D}_6]$ DMSO-Lösung) ebenfalls hervorgeht, kristallisiert nur ein Äquivalent *trans*-Zimtsäure (**154a**) mit einem Äquivalent Diamin **20**, das monoprotoniert vorliegt (siehe Abbildung 20a). Im Kristall (monokline Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$) liegen je zwei Kationen bzw. Anionen in Form eines Tetramers assoziiert vor (Packungsbild Abbildung 20b). Die intermolekulare Distanz der Doppelbindungszentren der Cinnamoat-Anionen beträgt 699.1 pm, weswegen auf eine Bestrahlung der Verbindung **155** im Kristall verzichtet wurde.

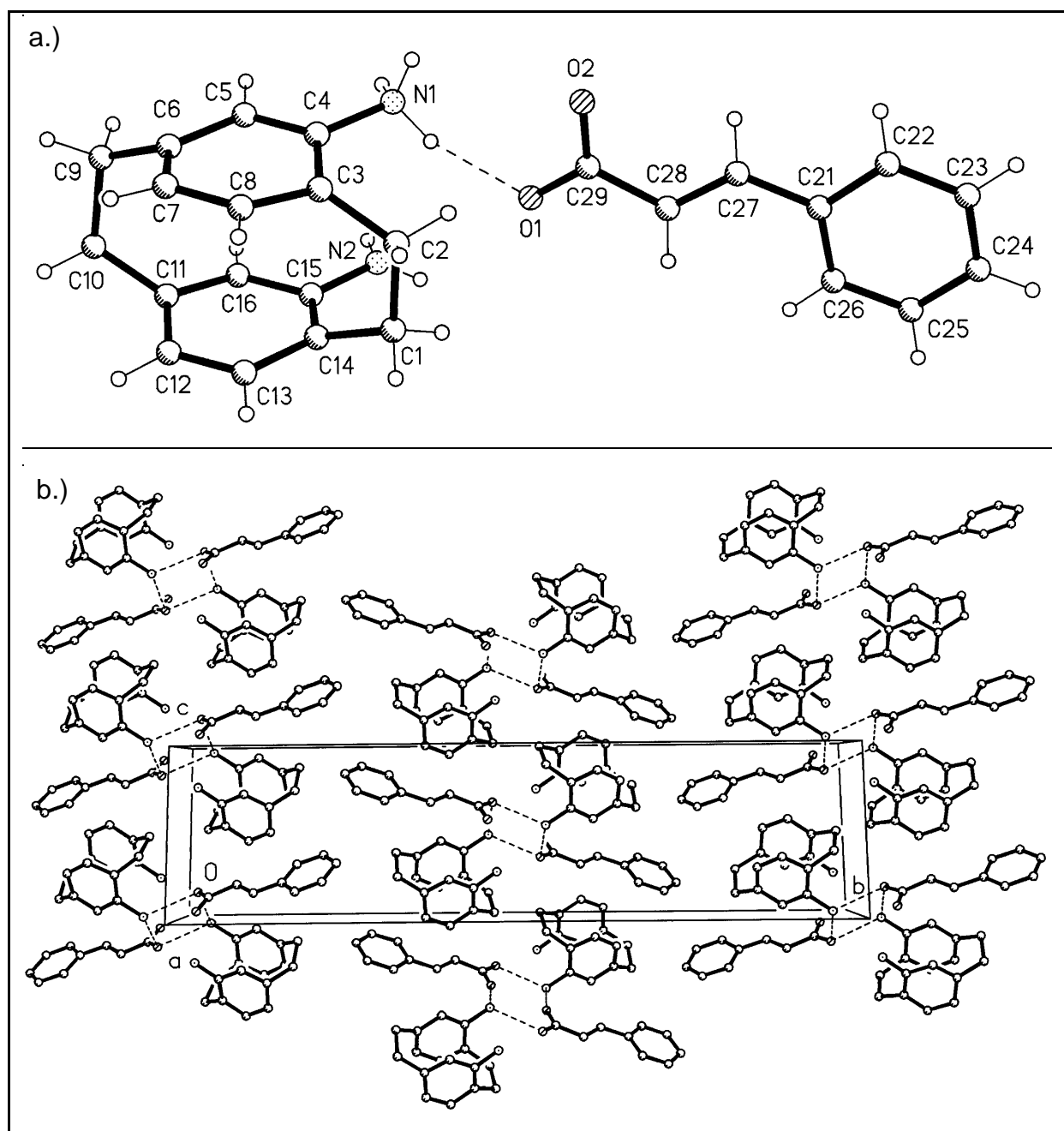
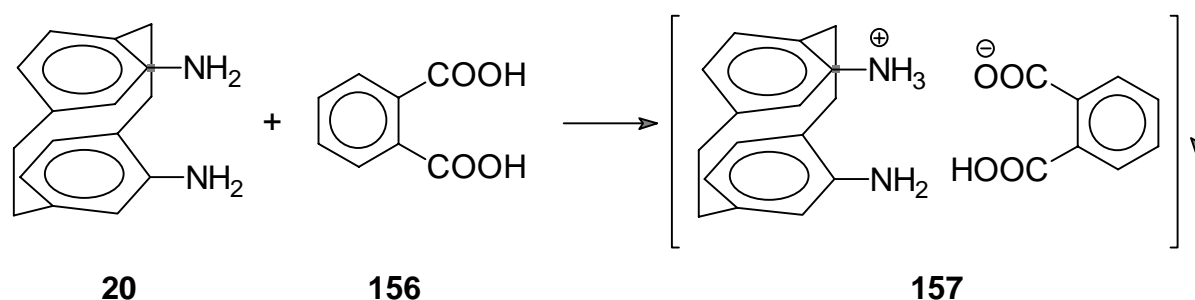


Abb. 20: Struktur des Salzes **155** im Kristall; a) Isolierte Ansicht des Kations und Anions; b) Packungsbild im Kristall; Dimensionen der Elementarzelle: $a = 699.1(3)$ pm, $b = 3312.9(9)$ pm, $c = 865.3(4)$ pm; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.53(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn das Diamin **20** mit einem Äquivalent Phthalsäure (**156**) kristallisiert wird (siehe Abschnitt 6.6.3, S. 162). In dem so erhaltenen 1 : 1-Addukt **157** ist wiederum nur eine Aminogruppe des Diamins **20** protoniert und entsprechend ist nur eine Carboxylgruppe des Phthalat-Anions deprotoniert.



Auch für das Salz **157** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. In Abbildung 21 ist die hinsichtlich der Position der Ammoniumgruppe an N1 bzw. N2 fehlgeordnete Struktur des Monoammoniumkations und des Phthalat-Monoanions dargestellt. Verbindung **157** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

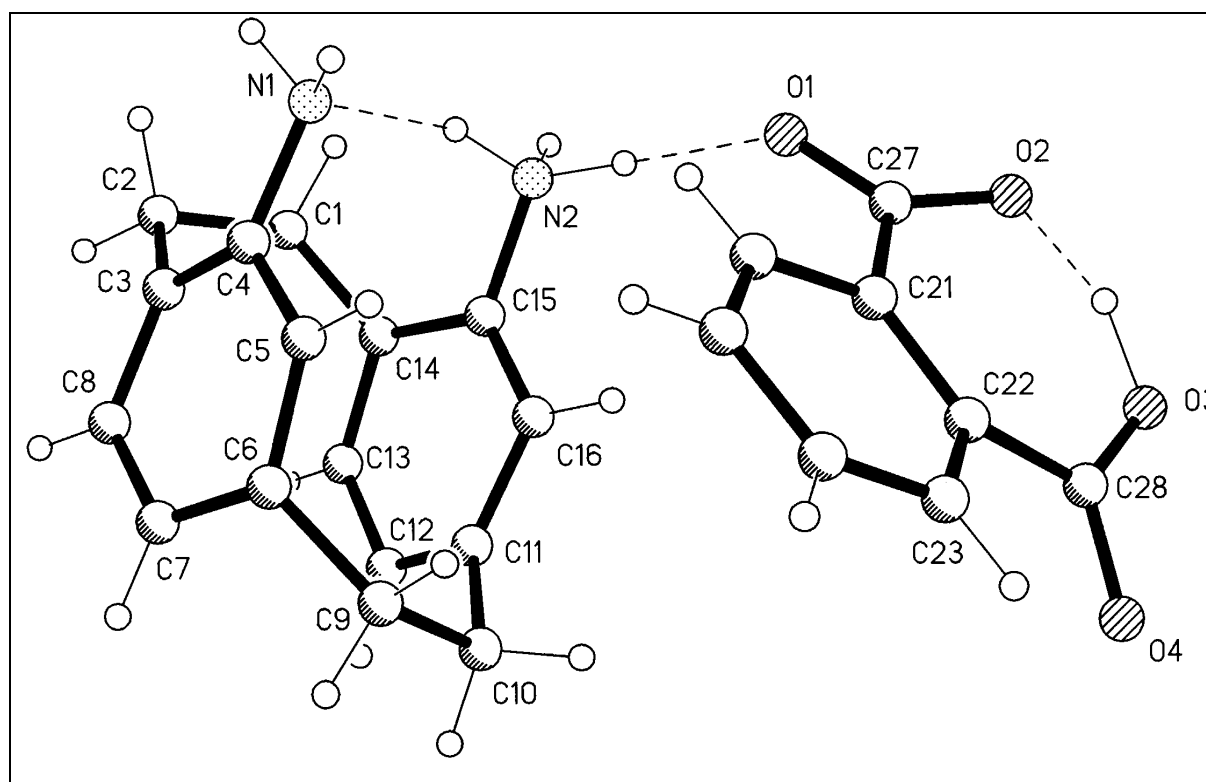
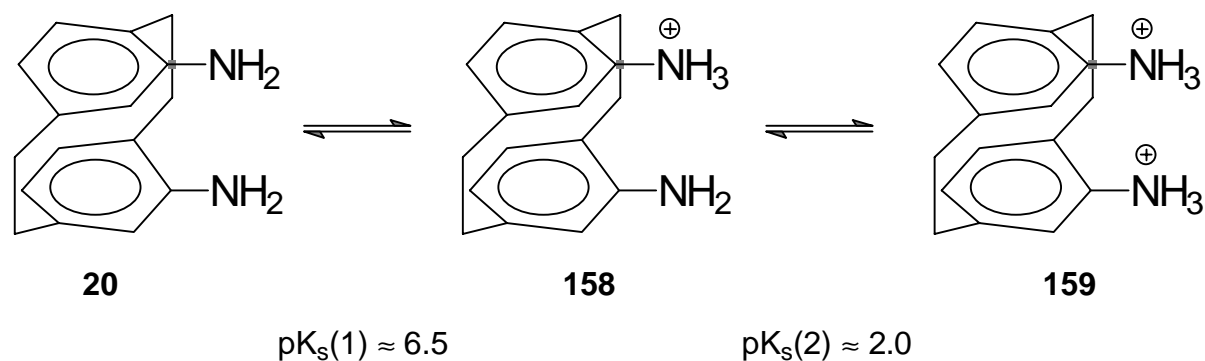


Abb. 21: Struktur des Kations und Anions im Kristall des Salzes **157**.

Daraus folgt, daß die Aminogruppe im monoprotonierten Diamin **158** sehr viel weniger basisch reagiert als die NH_2 -Gruppen im unprotonierten Diamin **20**. Bestimmt man die Säureexponenten $\text{pK}_s(1)$ bzw. $\text{pK}_s(2)$ für die beiden Protonierungen so bestätigt sich diese Annahme^[75].



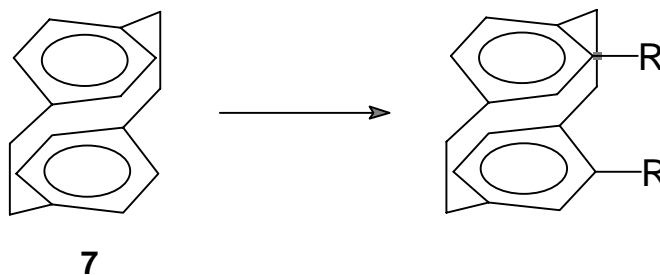
Während das Diamin **20** als schwache Base eingestuft werden kann und problemlos durch *trans*-Zimtsäure (**154a**) ($pK_s = 4.44$) bzw. Phthalsäure (**156**) ($pK_s(1) = 2.89$; $pK_s(2) = 5.51$)^[76] protoniert wird, kann Verbindung **158** aufgrund der geringen Basizität der freien Aminogruppe mit *trans*-Zimtsäure bzw. der einfach deprotonierten Phthalsäure nicht zum Diammoniumparacyclophan **159** weiterreagieren. Die schwächere Basizität der Aminogruppe im Monokation **158** im Vergleich zu den NH_2 -Gruppen im Diamin **20** resultiert einerseits daraus, daß die Ammoniumgruppe in **158** einen starken negativ induktiven Effekt auf das über beide Ringe delokalisierte aromatische π -Elektronensystem des [2.2]Paracyclophans ausübt. Folglich wird sowohl die π -Elektronendichte in beiden Ringen als auch die Elektronendichte am unprotonierten Aminostickstoff herabgesetzt. Darüberhinaus sollte die Bildung des Dikations **159** aufgrund elektrostatischer Abstoßung energetisch ungünstig sein; die beiden positiven Ladungen kommen sich durch die *pseudo-geminale* Position der Ammoniumgruppen räumlich sehr nahe.

5 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die stereospezifische [2+2]-Cycloaddition von zimtsäureanalogen Verbindungen. Um diese zu realisieren, sollte das Prinzip der topochemischen Reaktionskontrolle in Lösung mit Hilfe von Templatmolekülen genutzt werden. Als Spacermoleküle wurden *pseudo-geminal*-disubstituierte [2.2]Paracyclophane verwendet. Nach Synthese der Addukte aus den [2.2]Paracyclophanspacern mit den Cinnamoyl-Analoga wurde deren photochemisches Verhalten untersucht.

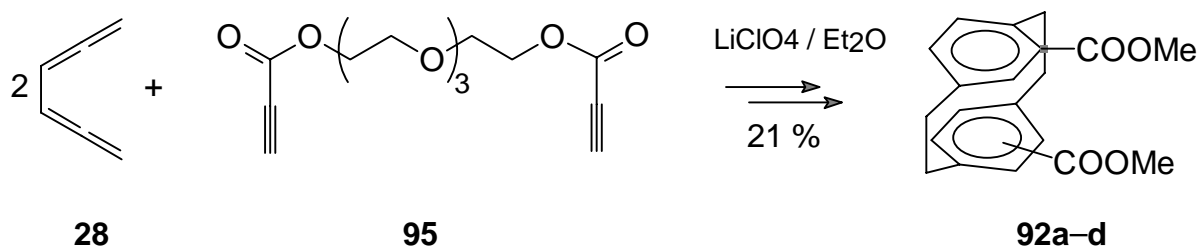
5.1 Synthese der [2.2]Paracyclophanspacer

Die unten aufgelisteten [2.2]Paracyclophanderivate wurden synthetisiert, um im folgenden zu untersuchen, ob sich diese als wiederverwendbare Spacermoleküle für topochemisch kontrollierte Reaktionen in Lösung eignen.



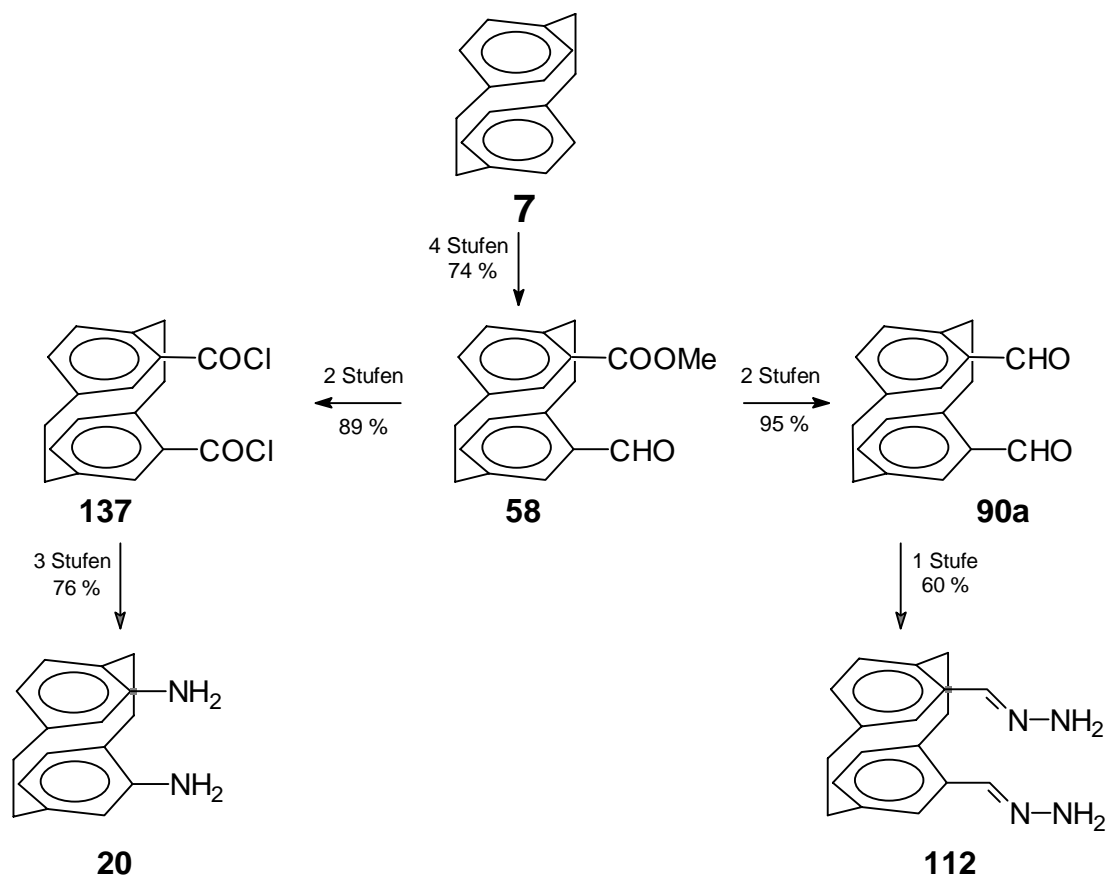
Nr.	R	Stufen	Gesamtausbeute, %
20	NH ₂	9	50
90a	CHO	6	70
109	SH	4	46
112	CH=N-NH ₂	7	42
137	COCl	6	66

Der Versuch, den DIELS-ALDER Zugang zu [2.2]Paracyclophanen über einen Metalltemplateffekt stereoselektiver zu gestalten, um so gezielt *pseudo-geminal*-disubstituierte Derivate herzustellen, brachte nicht den gewünschten Erfolg.

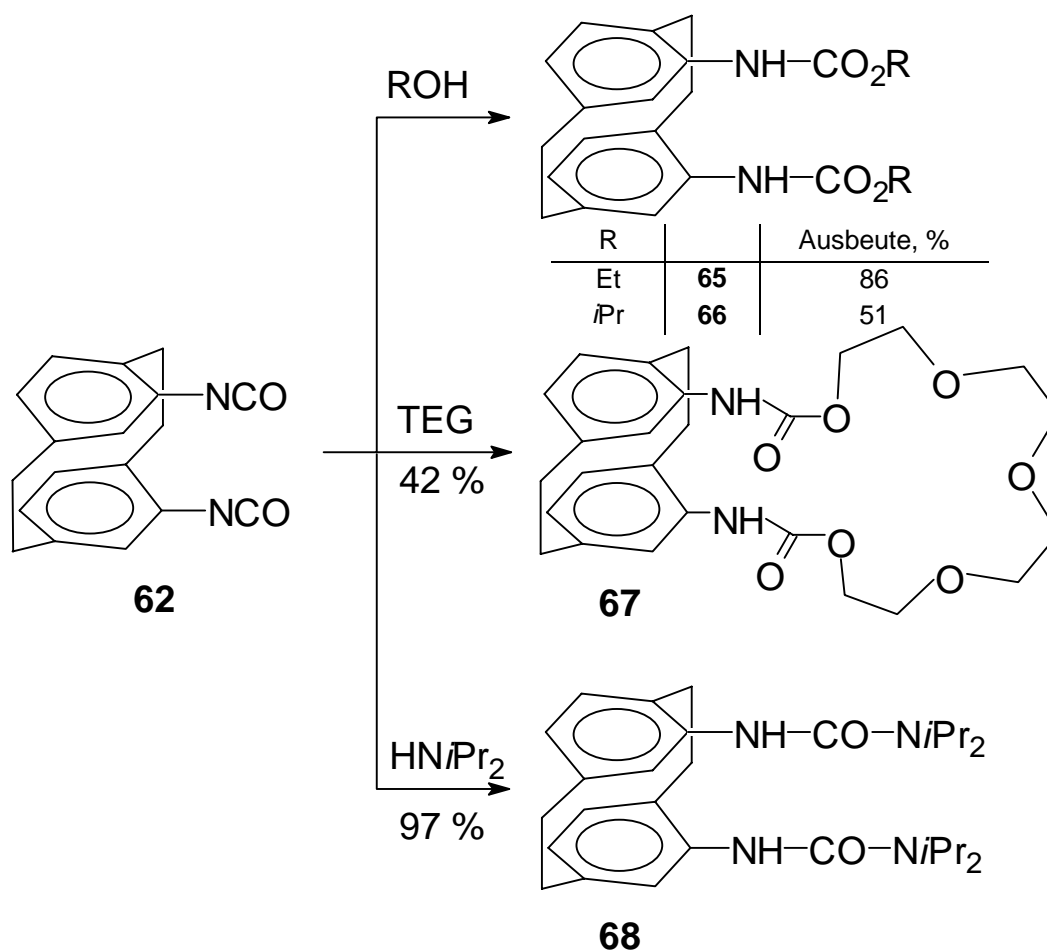


Die Dimethyldicarboxylate **92a-d** wurden durch Cycloaddition von **28** an **95** in 21 % Ausbeute zu etwa gleichen Anteilen gebildet.

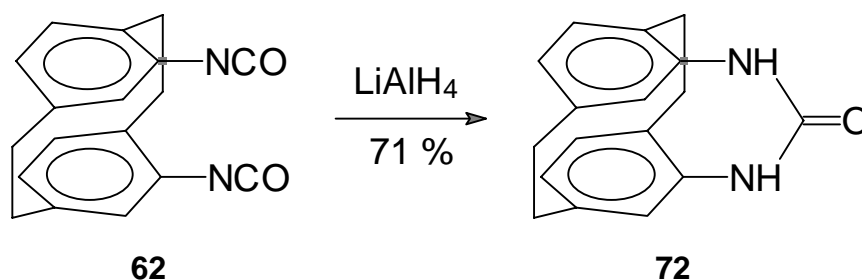
Erfolgreicher verliefen die Synthesen, bei denen das kommerziell erhältliche [2.2]Paracyclophan (**7**) als Ausgangsverbindung verwendet wurde. Verbindung **7** wurde dabei in guten Ausbeuten durch electrophile Substitutionen und Umfunktionalisierungsreaktionen zu den Zielmolekülen **20**, **90a**, **109**, **112** und **137** umgesetzt. Die literaturbekannten Verbindungen **90a** und **137** sowie die neuen Derivate **20** und **112** konnten über eine optimierte Synthesesequenz, die auf dem Aldehyd-Ester **58** als Schlüsselverbindung basiert, in guter Ausbeute erhalten werden.



Mit 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**), einer Vorstufe in der Synthese hin zum [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**), wurde ein neues Diisocyanat dargestellt, isoliert und inklusive Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Mit Alkoholen bzw. Diisopropylamin reagiert Verbindung **62** zu den Urethanen **65**, **66**, **67** und dem Harnstoff **68**.

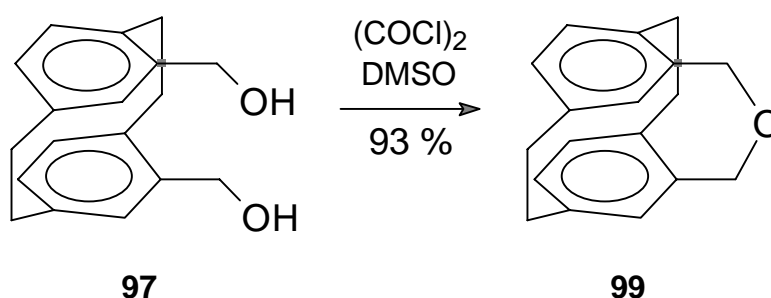


Ein anomaler Reaktionsverlauf wurde beim Versuch einer Reduktion des Diisocyanats **62** in Gegenwart eines Überschusses LiAlH_4 beobachtet.



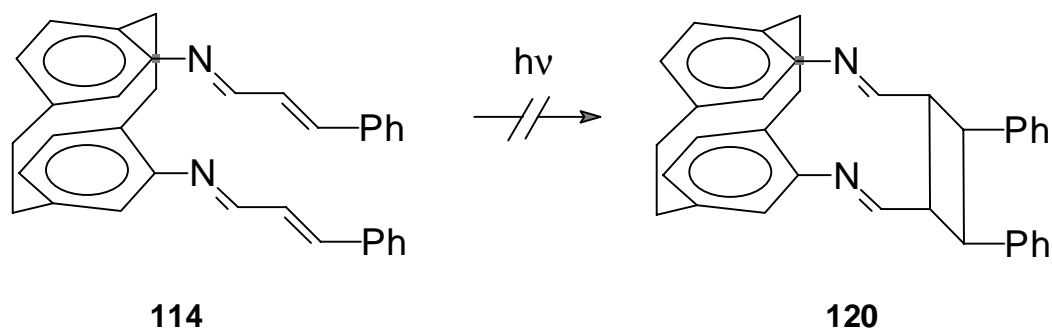
Aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Isocyanatogruppen in Verbindung **62** wurde nicht das klassische Reduktionsprodukt **71** (siehe Abschnitt 2.2.1.3.3, S. 27) gebildet, sondern der Harnstoff **72**.

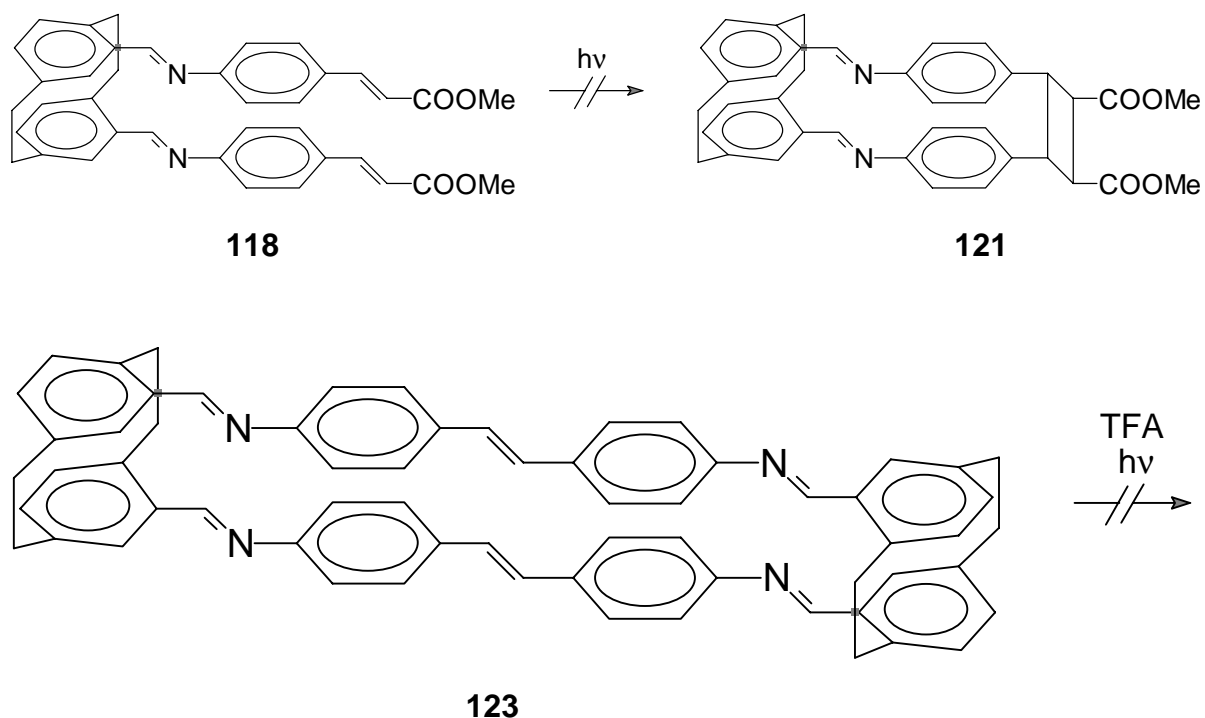
Beim Versuch, den Bis-Aldehyd **90a** aus der Bis(hydroxymethyl)-Verbindung **97** durch SWERN-Oxidation zu synthetisieren, entstand – ebenfalls aufgrund von Proximitätseffekten – nach intramolekularer Cyclisierung der Ether **99**.



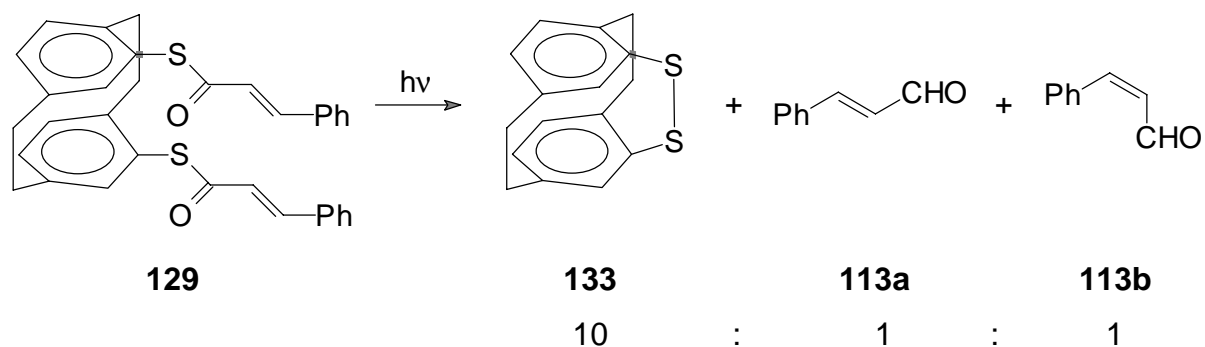
5.2 Kovalente Anbindung des Zimtsäurechromophors

Eine kovalente Anbindung an den [2.2]Paracyclophanspacer mittels Iminobrücken, wie in den Verbindungen **114**, **118** und **123**, ist für den Zweck der in Lösung topochemisch kontrollierten [2+2]-Cycloaddition zwischen den beiden CC-Doppelbindungen ungeeignet. Bei Bestrahlung gaben die Imine die absorbierte Energie effektiv durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse ab, ohne eine Photoreaktion einzugehen. Die Bildung von Cycloaddukten blieb aus.



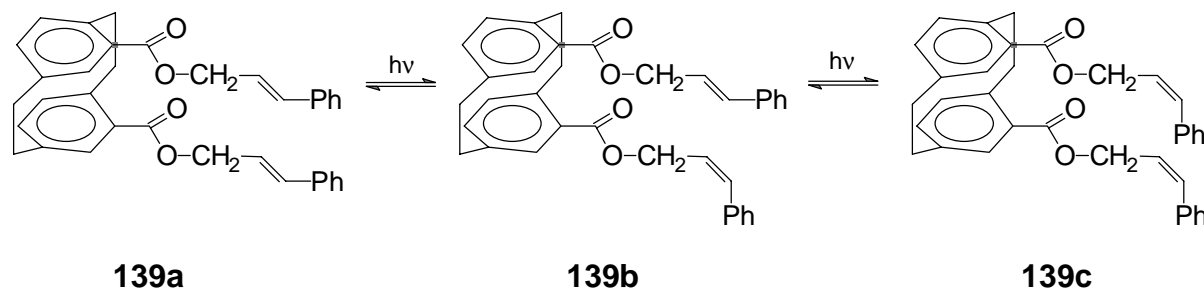


Bei der Anbindung der Zimtsäurechromophore über Thiobrücken kam es ebenfalls nicht zur [2+2]-Cycloaddition der CC-Doppelbindungen. Das Bis-Zimtsäurethioat **129** reagierte bei Bestrahlung unter homolytischer Spaltung der σ -Bindung zwischen Schwefel und dem Carbonylkohlenstoff.

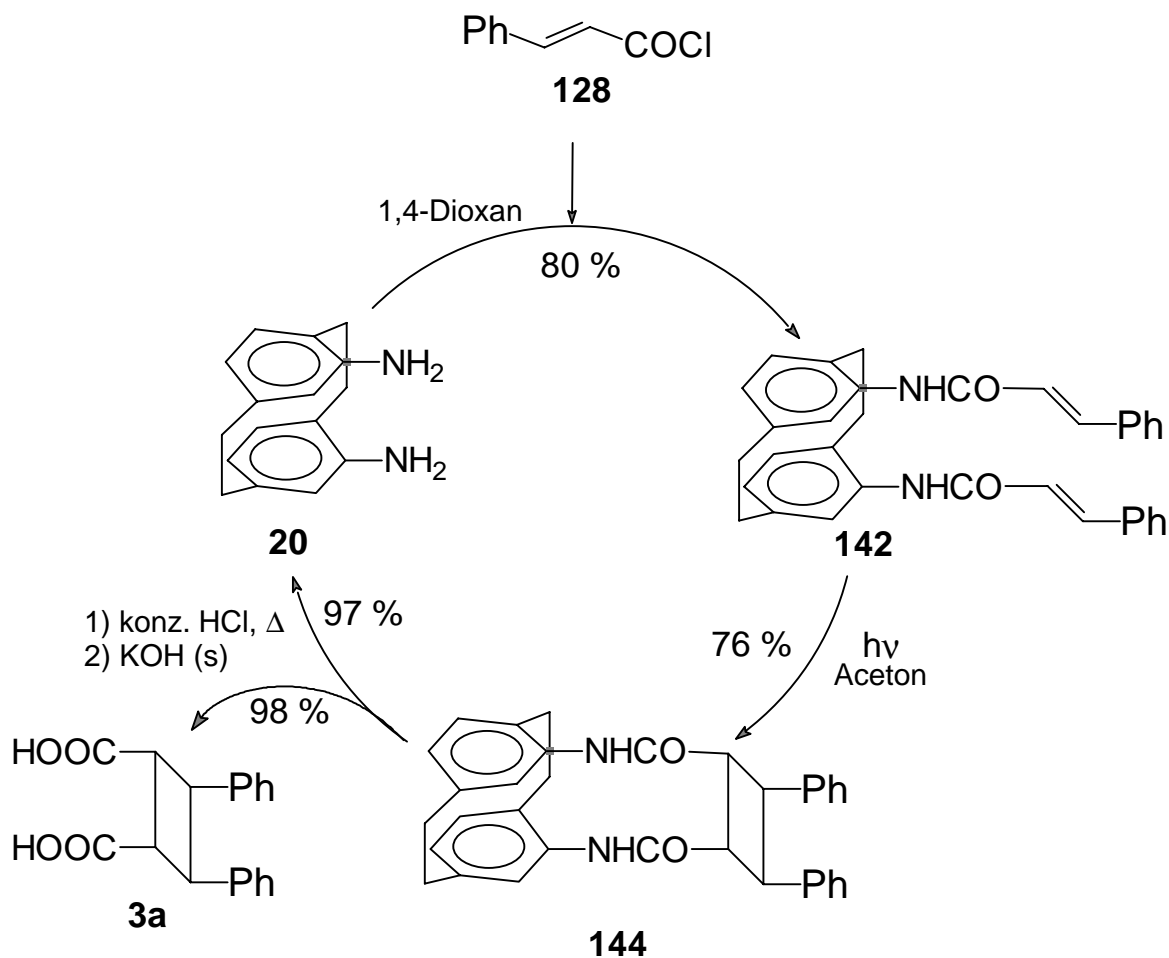


Als einziges Produkt wurde das Disulfid **133** in 76 % Ausbeute isoliert. Dessen Bildung kann über eine intramolekulare Rekombination einer Dithiyl-diradikal-Zwischenstufe erklärt werden. Als Nebenprodukte der Reaktion wurden NMR-spektroskopisch noch die isomeren Zimtaldehyde **113a** und **113b** identifiziert.

Die Anbindung über photostabile Carbonsäureestergruppen im Fall von Verbindung **139a** bot keine Möglichkeit, die beiden Zimtalkoholchromophore in einer geeigneten Weise anzuordnen. Die absorbierte Photoenergie wurde vom Molekül durch *cis-trans*-Isomerisierungsreaktionen abgegeben.



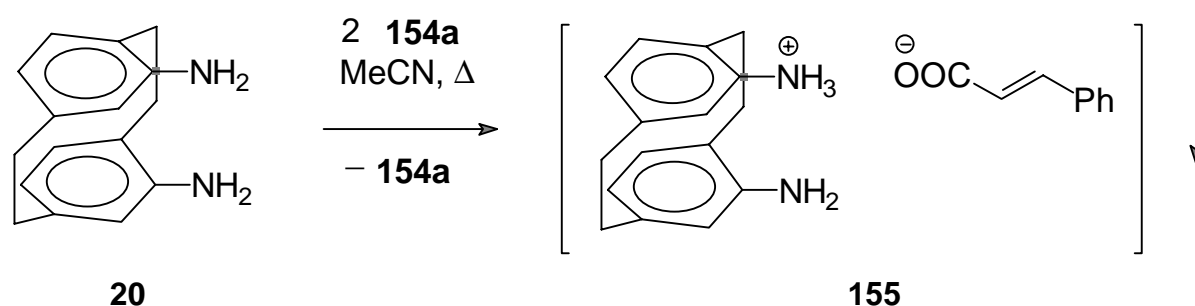
Die Anbindung des Zimtsäurechromophors über Amidogruppen öffnet schließlich einen Weg, die topochemische Reaktionskontrolle in Lösung präparativ nutzen zu können.



Als wiederverwendbares Templatmolekül diente hierbei [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**). Das Bis-Zimtsäureamid **142**, das nach Reaktion des Diamins **20** mit 2 Äquivalenten *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) erhalten wurde, bildete bei Bestrahlung in Aceton stereospezifisch nur ein Photoprodukt (**144**). Indes gab es keinen Hinweis auf *cis-trans*-Isomerisierungen der CC-Doppelbindungen als Nebenreaktion. Nach saurer Spaltung der Amidgruppen in Verbindung **144** wurde in sehr guter Ausbeute die β -Truxinsäure (**3a**) erhalten. Das Diamin **20** wurde nach Zugabe von KOH praktisch quantitativ zurückgewonnen.

5.3 Ionische Anbindung von *trans*-Zimtsäure (**154a**)

Eine ionische Anbindung von 2 Äquivalenten *trans*-Zimtsäure (**154a**) an [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) unter Bildung eines Doppelsalzes, welches bei Bestrahlung im Kristall unter topochemisch kontrollierter Dimerisierung der Cinnamoat-Anionen reagiert, ist nicht möglich.



Aufgrund der schwachen Acidität der Zimtsäure **154a** wurde nur eine Aminogruppe von Verbindung **20** protoniert und deshalb das 1 : 1-Salz **155** gebildet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **155** zeigte, daß die Doppelbindungszentren der Cinnamoat-Anionen mit 699.1 pm für eine Photodimerisierung zu weit voneinander entfernt liegen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken und Geräte

Die verwendeten **Lösungsmittel** wurden vor Gebrauch im Rotationsverdampfer destilliert. Absolutierte Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift^[77] getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Zur Ermittlung der **Schmelzpunkte** wurden folgende Apparaturen verwendet:

"Büchi 510 Melting Point" für Schmelzpunkte bis 200 °C

Heiztischmikroskop "Thermopan" der Fa. Reichert (Wien)

In Klammern hinter dem Schmelzpunkt ist gegebenenfalls das Lösungsmittel angegeben, aus dem umkristallisiert wurde. Alle Werte sind unkorrigiert.

Dünnschichtchromatographische Analysen wurden auf DC-Plastikfolien "Polygram Sil G/UV/Vis₂₅₄" (Kieselgel) bzw. „Polygram AloxN/ UV/Vis₂₅₄“ (neutrales Aluminiumoxid) der Fa. Macherey-Nagel & Co. (Düren) durchgeführt.

Als stationäre Phase für **säulenchromatographische Trennungen** wurde Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Fa. Merck (Darmstadt) verwendet.

Für die **Mitteldruckchromatographie (MPLC)** stand das System "B-680" der Fa. Büchi (Göppingen) mit nachgeschaltetem UV-Detektor ("B-683", $\lambda = 254\text{nm}$) zur Verfügung. Die verwendeten Säulen wurden nach dem Trockenfüllverfahren mit Kieselgel 60 (15–25 μm) der Fa. Macherey-Nagel & Co. (Düren) beschickt.

Die **NMR-Spektren** wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen und auf den Lösungsmittelpeak referenziert^[78]. Bei der Messung von ¹H NMR-Spektren in Deuteriotrifluoressigsäure (CF₃CO₂D) wurde Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard zugesetzt. Folgende Spektrometer wurden verwendet:

"Bruker AC 200" ^1H NMR (200.1 MHz); ^{13}C NMR (50.3 MHz)

"Bruker AC 250" ^1H NMR (250.1 MHz); ^{13}C NMR (62.9 MHz)

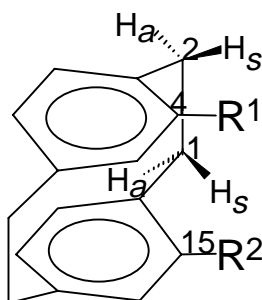
"Bruker AM 400" ^1H NMR (400.1 MHz); ^{13}C NMR (100.6 MHz)

Die Angabe der Kopplungskonstanten J [Hz] erfolgt ohne Berücksichtigung der Vorzeichen. Zur Charakterisierung der Signalform bzw. Multiplizität im ^1H NMR-Spektrum werden folgende Abkürzungen benutzt:

s :	Singulett	m :	Multiplett
d :	Dublett	dd :	Doppeldublett
t :	Triplett	ddd :	Dublett eines Doppeldubletts
q :	Quartett	dt :	Dublett eines Triplett
sept :	Septett	ps- :	pseudo-
br :	breites Signal		

Im ^{13}C NMR-Spektrum werden nicht zugeordnete Signale quartärer Kohlenstoffatome mit „qC“ bezeichnet.

Bei den *pseudo-geminal* disubstituierten [2.2]Paracyclophanderivaten wurden die nicht äquivalenten Protonen an den Brückenkohlenstoffen C-1 und C-2 mit den Indices „a“ (*anti*-Stellung in Bezug auf den Substituenten an C-4 bzw. C-15) bzw. „s“ (*syn*-Stellung in Bezug auf den Substituenten an C-4 bzw. C-15) versehen.



Die Proben für die **Infrarotspektren** wurden, wenn nicht anders angegeben, als KBr-Preßling mit einem "Nicolet 320 FT-IR"-Spektrometer gemessen. Die Intensitäten der Banden werden wie folgt abgekürzt:

w :	weak	s :	strong
m :	medium	vs :	very strong

Die Messung der **Massenspektren** erfolgte auf einem "Finnigan MAT 8430"-Massenspektrometer. Als Ionisationsmethoden wurden EI (70 eV) bzw. FAB (Nitrobenzylalkohol-Matrix, NBA) verwendet. Die Intensitäten der Signale werden in Klammern relativ zum Basispeak angegeben. Die Präzisionsmassen wurden mittels der "peak-matching-Methode" mit einer Genauigkeit von ± 2 ppm bestimmt.

Für die Aufnahme der **UV/Vis-Spektren** wurden folgende Geräte verwendet:

"Beckman UV 5230"-Spektrometer

"Hitachi U-3300"-Spectrophotometer

"HP 8452 A"-Diode Array Spectrophotometer

Für die Einwaagen wurde eine "Mettler ME 30"-Mikrowaage mit einer Sensibilität von 10^{-6} g benutzt. Bei den stationären Absorptionsspektren wurde die Extinktion E in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ gemessen. Bei den Zweistrahngeräten befand sich im Referenzstrahl eine Küvette mit reinem Lösungsmittel.

Die **Fluoreszenzspektren** wurden auf dem Fluorescence Spectrophotometer F-4500 der Fa. Hitachi (Tokio) aufgenommen.

Für die **analytische Gaschromatographie** stand ein Chromatograph des Typs 86.10 HT der Fa. Dani (Monza) mit einer 20 m langen Quarzkapillarsäule OV 1 (Stationäre Phase: Dimethylpolysilicon) und Flammenionisationsdetektor zur Verfügung.

Die **Elementaranalysen** wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie sowie am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die **Röntgenstrukturanalysen** wurden entweder auf einem Siemens R3- oder auf einem STOE-STADI-4-Diffraktometer gemessen. Die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung betrug 71.073 pm (Mo- K_{α}). Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 bzw. SHELXL-93^[79].

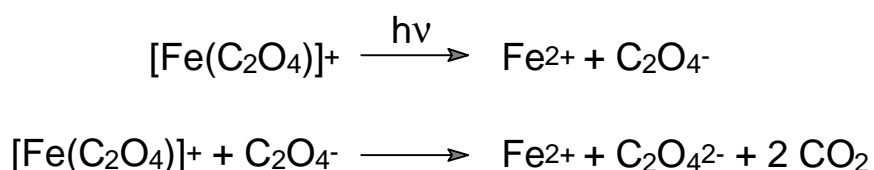
6.2 Bestimmung der Reaktionsquantenausbeuten

Die Reaktionsquantenausbeute Φ_R einer Photoreaktion ist definiert als der Quotient aus umgesetzten Teilchen pro absorbierten Photonen. Es gilt also

$$\Phi_R = \frac{\Delta N}{I_0 \cdot t_B} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit ΔN Anzahl der umgesetzten Teilchen zum Zeitpunkt t_B der Bestrahlung
 I_0 Photonenfluss: Anzahl auf die Probe treffender Photonen pro Zeit [s^{-1}]

Der Photonenfluss der Strahlungsquelle (2 kW Xe-Höchstdrucklampe mit Gittermonochromator) kann mittels Ferrioxalat-Aktinometrie ermittelt werden^[80]. Dazu werden zwei Proben einer schwefelsauren $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Lösung (Volumen je 3 mL) während 2 min jeweils monochromatischem Licht ausgesetzt. Anschließend werden die bestrahlten Lösungen unter Rotlicht in 25 mL Meßkolben mit Pufferlösung^[81] (je 1.5 mL) pipettiert, mit 1 ‰ wäßriger *o*-Phenanthrolinlösung (je 2 mL) versetzt und mit bidestilliertem Wasser bis auf 25 mL aufgefüllt. Als Referenz werden 3 mL unbestrahlte Aktinometerlösung analog angesetzt. Bei der Bestrahlung der Aktinometer spielen sich folgende chemische Prozesse ab:



Die bei der Photoreaktion gebildeten Eisen(II)-Ionen bilden mit dem *o*-Phenanthrolin den Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, dessen Konzentration kolorimetrisch bestimmt werden kann. Dazu werden die Extinktionen beider bestrahlter Proben bei 510 nm mit einem Zweistrahl-Spektralphotometer gegen die unbestrahlte Referenz gemessen und daraus das arithmetische Mittel \bar{E} gebildet.

Der Photonenfluß I_0 der Strahlungsquelle ergibt sich nun wie folgt aus den Meßdaten:

$$I_0 = \frac{\overline{E} V_d N_A}{\varepsilon d t \Phi} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit $V_d = 25 \text{ mL}$	Volumen der angesetzten Aktinometerlösungen
$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	AVOGADRO-Konstante
$\varepsilon = 1.11 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ bei $\lambda = 510 \text{ nm}$
$d = 1 \text{ cm}$	Schichtdicke der bestrahlten Lösung
$t = 120 \text{ s}$	Bestrahlungsdauer
Φ	Reaktionsquantenausbeute der Aktinometer-Photoreaktion ^[82]

Für ΔN , also die Anzahl der umgesetzten Teilchen nach der Bestrahlungsdauer t_B , gilt:

$$\Delta N = [c(t=0) - c(t_B)] \cdot V \cdot N_A \quad (\text{Gl. 3})$$

mit $c(t=0)$	Stoffmengenkonzentration vor der Bestrahlung $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$c(t_B)$	Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt t_B der Bestrahlung $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$V = 3 \text{ mL}$	Volumen der Küvette, in der bestrahlt wird

Setzt man die Gleichungen 3 und 2 in Gleichung 1 ein, so kann die Reaktionsquantenausbeute Φ_R aus den erhaltenen Meßdaten berechnet werden.

6.3 Ausgangsverbindungen

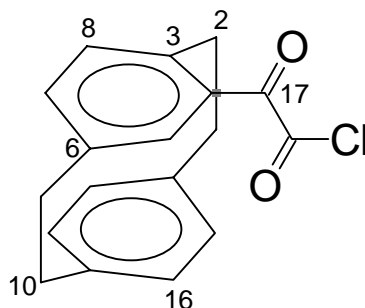
Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

Nr.	Name	Lit.
28	1,2,4,5-Hexatetraen	[83]
51	4-Acetyl-[2.2]paracyclophan	[84]
52	4-Acetyl-15-chlormethyl-[2.2]paracyclophan	[85]
88	Propinal	[86]
90a	[2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd	[87], [88]
98	1,1,1-Triacetoxo-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1 <i>H</i>)-on (DMP)	[89]
106	[2.2]Paracyclophan-4,15-disulfonsäureanhydrid	[90]
109	[2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol	[91]
137	[2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonylchlorid)	[92]
145	Phenylpropionsäurechlorid	[93]

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben.

6.4 *Pseudo-geminale* [2.2]Paracyclophane als wiederverwendbare Spacer

6.4.1 2-Oxo-2-(4-[2.2]paracyclophanyl)ethanoylchlorid (55)



55

Wasserfreies Aluminiumchlorid (23.5 g, 0.176 mol) wird unter Stickstoff in abs. CH_2Cl_2 (300 mL) suspendiert und in einem Eis-Kochsalzbad auf $-8\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Eine Lösung von Oxalsäuredichlorid (15 mL, 21.83 g, 0.172 mol) in abs. CH_2Cl_2 (20 mL) wird innerhalb von 5 min zugetropft und danach portionsweise mit [2.2]Paracyclophan (**7**) (20 g, 96 mmol) versetzt, woraufhin sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbt und die Innentemperatur auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigt. Es wird 20 min bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ – $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann auf 400 g Eis gegossen. Die tiefgelbe organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem CH_2Cl_2 ($3 \times 120\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzbad mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das CH_2Cl_2 ohne zu erhitzen im Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck (40 mbar) entfernt und das so erhaltene Rohprodukt am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 28.56 g eines gelben kristallinen Feststoffs, was einer Ausbeute von 100 % entspricht.

Schmp.: $89\text{--}91\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.: $92\text{ }^\circ\text{C}^{[94]}$).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3):

δ = 2.85–3.28 (m, 7H; 1*a*-H, 1*s*-H, 2*a*-H, 9-H, 10-H); 4.03–4.11 (m, 1H; 2*s*-H); 6.39–6.72 (m, 5H; 8-H, 12-H, 13-H, 15-H, 16-H); 6.83 (dd, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = 1.8$ Hz, 1H; 7-H); 6.93 (d, $^4J_{5\text{-H}, 7\text{-H}} = 1.8$ Hz, 1H; 5-H).

 ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

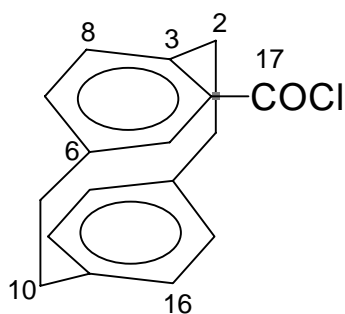
δ = 34.4, 34.7, 35.0, 35.6 (C-1, C-2, C-9, C-10); 129.4 (qC); 131.6, 132.3, 132.9(9), 133.0(4), 136.6, 137.2, 139.5 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16); 139.3 (qC); 139.6 (qC); 140.7 (qC); 145.5 (qC); 166.8 (C-17); 181.3 (C-18).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2935 (s), 2860 (m), 1790 (vs), 1680 (vs), 1595 (m), 1550 (m), 1025 (m).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 298 (3) [M^+], 272 (21), 271 (12), 270 (69), 236 (13), 235 (50), 132 (5), 131 (50), 105 (18), 104 (100), 103 (26), 78 (9), 77(14).

6.4.2 [2.2]Paracyclophan-4-carbonylchlorid (56)**56**

2-Oxo-2-(4-[2.2]paracyclophanyl)ethanoylchlorid (**55**) (28.56 g, 96 mmol) wird unter Stickstoff in frisch destilliertem abs. Chlorbenzol (420 mL) gelöst und 40 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Rotationsverdampfer entfernt

und der feste Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Es werden 25.99 g (100 %) eines hellbraunen amorphen Feststoffs erhalten.

Schmp.: 94–97 °C (Lit.: 100 °C^[94]).

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.88–3.28 (m, 7H; 1*a*-H, 1*s*-H, 2*a*-H, 9-H, 10-H); 3.85–3.43 (m, 1H; 2*s*-H); 6.37–6.71 (m, 5H; 8-H, 12-H, 13-H, 15-H, 16-H); 6.77 (dd, ³*J*_{7-H, 8-H} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{7-H, 5-H} = 1.8 Hz, 1H; 7-H); 7.40 (d, ⁴*J*_{5-H, 7-H} = 1.8 Hz, 1H; 5-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 35.0, 35.1, 35.3, 36.1 (C-1, C-2, C-9, C-10); 130.7 (qC); 131.7, 132.8, 133.1, 135.8, 136.1, 136.6 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16); 138.73 (qC); 139.4 (qC); 139.8 (qC); 140.0 (qC); 143.7 (qC); 169.6 (C-17).

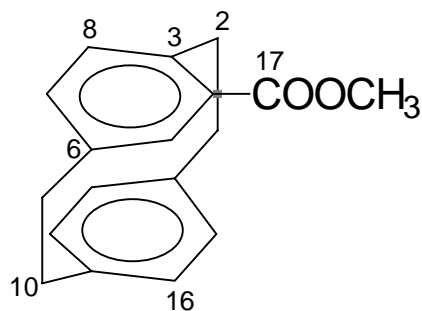
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2935 (s), 2860 (m), 1765 (vs), 1595 (m), 1550 (m), 1220 (m), 1110 (m), 800 (s).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 272 (16), 270 (68) [*M*⁺], 131 (45), 104 (100).

6.4.3 [2.2]Paracyclophan-4-methylcarboxylat (57)



[2.2]Paracyclophan-4-carbonylchlorid (**56**) (25.61 g, 95 mmol) werden unter Stickstoff mit abs. CH_2Cl_2 (150 mL) und abs. MeOH (500 mL) versetzt und 90 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wird im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgel (300 g) filtriert. Mit 1.2 L CH_2Cl_2 werden insgesamt 24.30 g [2.2]Paracyclophan-4-methylcarboxylat (**57**) als weißer Feststoff eluiert (96 %).

Schmp.: 167–169 °C (Lit.: 171–172 °C^[95]).

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂) = 0.68

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.76–2.88 (m, 1H; 2a-H); 2.91–3.21 (m, 6H; 1a-H, 1s-H, 9-H, 10-H); 3.90 (s, 3H; 18-H); 4.01–4.13 (m, 1H; 2s-H); 6.40–6.56 (m, 5H; 8-H, 12-H, 13-H, 15-H, 16-H); 6.64 (dd, ³ $J_{7\text{-H}, 8\text{-H}}$ = 7.8 Hz, ⁴ $J_{7\text{-H}, 5\text{-H}}$ = 1.9 Hz, 1H; 7-H); 7.11 (d, ⁴ $J_{5\text{-H}, 7\text{-H}}$ = 1.9 Hz, 1H; 5-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃)^[96]:

δ = 34.9, 35.1, 35.2 (C-1, C-9, C-10); 36.1 (C-2); 130.7 (C-4); 131.6 (C-15); 132.2 (C-16); 132.7 (C-13); 133.1 (C-12); 135.3 (C-5); 136.1 (C-8); 136.4 (C-7); 139.3 (C-11); 139.8 (C-14); 139.9 (C-6); 142.6 (C-3); 167.5 (C-17).

IR (KBr):

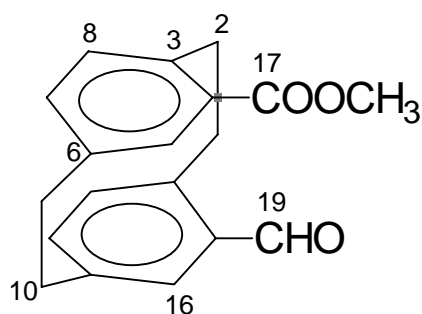
$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3450 (m), 3014 (m), 2974 (m), 2956 (m), 2931 (s), 2890 (m), 2852 (m), 1740 (m), 1709 (vs), 1685 (m), 1671 (s), 1650 (m), 1593 (m), 1553 (m), 1500 (m), 1489 (m), 1450 (m), 1434 (s), 1411 (m), 1320 (m), 1292 (s), 1270 (vs), 1249 (s), 1235 (s), 1194 (s), 1164 (m), 1131 (m), 1119 (m), 1077 (s), 1008 (m), 904 (m), 863 (m), 801 (m), 787 (m), 720 (m), 709 (m), 635 (m), 514 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 224 (4.091), 276 (3.430).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 267 (8), 266 (47) [M^+], 251 (3), 235 (6), 189 (6), 163 (6), 162 (48), 147 (9), 132 (6), 131 (14), 119 (22), 105 (14), 104 (100), 103 (27), 102 (6), 76 (16), 77 (18).

6.4.4 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (58)**58**

In einem 4 L-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich (100 mL) und N_2 -Anschluß wird das [2.2]Paracyclophan-4-methylcarboxylat (**57**) (24.18 g, 91 mmol) vorgelegt. Die Apparatur wird dreimal evakuiert und mit N_2 geflutet. Abs. CH_2Cl_2 (1.2 L) wird zugegeben und die entstandene Lösung in einem Eis-Kochsalzbad auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Titan-tetrachlorid (37 mL, 64.01 g, 0.337 mol) wird während 10 min zugetropft, woraufhin sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun färbt. Nach Spülen des Tropftrichters mit abs. CH_2Cl_2 (20 mL) wird Dichlormethylmethylether (30 mL, 38.70 g, 0.336 mol) während 5 min zugegeben. Während der Zugabe der Reagenzien wird eine Innentemperatur von $-10 - -5\text{ }^\circ\text{C}$ aufrecht erhalten. Es wird 16 h gerührt, wobei die Innentemperatur langsam auf Raumtemp. steigt. Das Reaktionsgemisch wird in einem 2 L-Scheidetrichter mit Eis (400 g) versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert ($2 \times 200\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung, H_2O und ges. $NaCl$ -Lösung (je 200 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abtrennung des Trockenmittels wird die Lösung im Rotationsverdampfer auf 100 mL eingeeengt und über Kieselgel (320 g) filtriert.

Mit 3 L CH_2Cl_2 werden insgesamt 25.30 g eines gelblichen amorphen Feststoffs eluiert. Laut GC-Analyse besteht dieses Rohprodukt zu 92.6 % aus dem gewünschten 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (**58**) und zu 5.3 % aus drei isomeren Formylierungsprodukten (CHO-Gruppe in 12-, 13- bzw. 16-Position). Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan (900 mL) erhält man 19.11 g reines 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (**58**) in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs. Die Mutterlauge wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand erneut aus Cyclohexan (50 mL) umkristallisiert, woraufhin weitere 1.50 g Produkt von etwas geringerer Reinheit erhalten werden. Die Gesamtausbeute an isoliertem Material beträgt also 20.61 g (77 %). Durch Sublimation (160 °C, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar) kann eine elementaranalysenreine Probe gewonnen werden.

Schmp.: 169 °C (Cyclohexan).

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂/EE, 10 : 1) = 0.68

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.98–3.17 (m, 6H; 1*a*-H, 2*a*-H, 9-H, 10-H); 3.82 (s, 3H; 18-H); 4.08–4.20 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 6.61 (d, ³*J*_{8-H, 7-H oder 13-H, 12-H} = 7.8 Hz, 1H; 8-H oder 13-H); 6.64 (d, ³*J*_{8-H, 7-H oder 13-H, 12-H} = 7.8 Hz, 1H; 8-H oder 13-H); 6.69 (dd, ³*J*_{7-H, 8-H oder 12-H, 13-H} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{7-H, 5-H oder 12-H, 16-H} = 2.0 Hz, 1H; 7-H oder 12-H); 6.71 (dd, ³*J*_{7-H, 8-H oder 12-H, 13-H} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{7-H, 5-H oder 12-H, 16-H} = 2.0 Hz, 1H; 7-H oder 12-H); 7.07 (d, ⁴*J*_{5-H, 7-H oder 16-H, 12-H} = 2.0 Hz, 1H; 5-H oder 16-H); 7.08 (d, ⁴*J*_{5-H, 7-H oder 16-H, 12-H} = 2.0 Hz, 1H; 5-H oder 16-H); 9.92 (s, 1H; 19-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 31.1, 35.0 (C-1, C-2); 34.6, 34.7 (C-9, C-10); 51.9 (C-18); 130.8 (qC); 133.7, 134.4 (C-5, C-16); 135.7, 136.1 (C-8, C-13); 136.0, 138.1 (C-7, C-12); 136.5 (qC); 139.7 (qC); 140.1 (qC); 142.1 (qC); 143.5 (qC); 167.0 (C-17); 190.6 (C-19).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3475 (w), 3454 (w), 3450 (w), 3435 (w), 3026 (w), 3001 (w), 2943 (m), 2936 (m), 2895 (w), 2854 (w), 2732 (w), 1711 (vs), 1683 (s), 1552 (w), 1433 (m), 1290 (m), 1274 (s), 1199 (m), 1074 (s), 983 (w), 937 (w), 921 (w), 890 (w), 862 (w), 793 (w), 783 (w), 774 (w), 719 (w), 704 (w), 642 (w), 526 (w).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 252 (4.098), 310 (3.399).

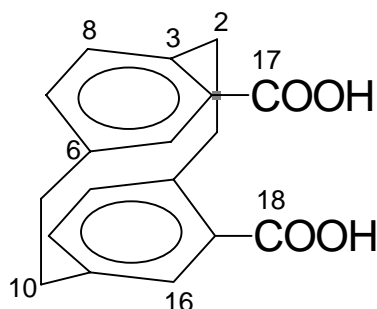
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 295 (20), 294 (100) [M^+], 267 (11), 266 (56), 263 (10), 262 (9), 244 (8), 236 (12), 207 (7), 163 (10), 162 (72), 147 (25), 139 (7), 134 (6), 133 (42), 132 (33), 119 (22), 105 (10), 104 (39), 103 (20), 102 (6), 78 (10), 77 (15), 76 (3).

Elementaranalyse (C₁₉H₁₈O₃):

ber.: C 77.53, H 6.16

gef.: C 77.48, H 6.27

6.4.5 [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbonsäure (46)**46**

Eine Suspension aus 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (**58**) (15.00 g, 51 mmol) in 1M Kalilauge (1.5 L) wird 22 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin in einem Eis-Wasserbad auf 10 °C gekühlt,

während 20 min mit einer 35% H₂O₂-Lösung (199.3 g, 2.05 mol H₂O₂) versetzt und ohne zu rühren 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird erneut in einem Eis-Wasserbad gekühlt und mit konz. HCl angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 14.36 g (95%) eines farblosen amorphen Feststoffs. Das Rohprodukt einer analogen Umsetzung von elementaranalysenreinem 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-methylcarboxylat (**58**) lieferte ohne weitere Reinigung korrekte Werte bei der Verbrennungsanalyse.

Schmp.: 336–342 °C (Lit.: 335–340 °C^[97]).

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 2.92–2.96 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 3.02–3.05 (m, 4H; 9-H, 10-H); 4.04–4.08 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 6.65 (d, $^3J_{8-H, 7-H} = ^3J_{13-H, 12-H} = 7.7$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.70 (dd, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.7$ Hz, $^4J_{7-H, 5-H} = ^4J_{12-H, 16-H} = 1.8$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 7.03 (d, $^4J_{5-H, 7-H} = ^4J_{16-H, 12-H} = 1.8$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 12.19 (br s, COOH).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 34.0 (C-1, C-2); 34.2 (C-9, C-10); 131.0 (qC); 133.8, 135.9, 136.3 (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13); 139.3 (qC); 142.2 (qC); 167.5 (C-17, C-18).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3435 (m), 3429 (m), 3148 (m), 3135 (m), 3127 (m), 3048 (m), 3018 (m), 3011 (m), 2967 (m), 2962 (m), 2940 (m), 2901 (m), 2896 (m), 2879 (m), 2870 (m), 2857 (m), 2819 (m), 2657 (m), 2564 (m), 1688 (vs), 1649 (m), 1639 (m), 1594 (m), 1558 (m), 1489 (m), 1435 (m), 1419 (m), 1401 (m), 1310 (s), 1297 (s), 1277 (s), 1212 (m), 931 (m), 909 (m), 760 (m), 668 (m), 642 (m), 560 (m), 534 (m), 516 (m), 432 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 240 (4.045), 306 (3.199).

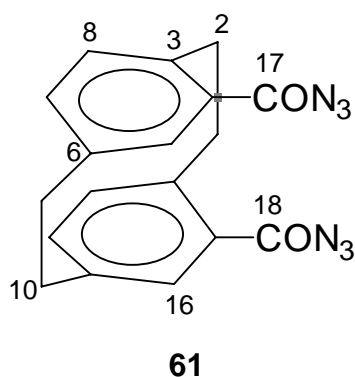
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 296 (5) [M^+], 280 (3), 279 (21), 278 (100) [$M^+ - H_2O$], 252 (5), 206 (5), 161 (5), 149 (20), 148 (40), 131 (44), 105 (13), 104 (12), 92 (6), 91 (11), 77 (6).

Elementaranalyse (C₁₈H₁₆O₄):

ber.: C 72.96, H 5.44

gef.: C 72.82, H 5.46

6.4.6 4,15-Bis(azidocarbonyl)-[2.2]paracyclophan (61)

Zu einer in einem Eis-Wasserbad gekühlten Suspension von 4,15-Bis(chlorcarbonyl)-[2.2]paracyclophan (**137**) (5.70 g, 17 mmol) in Aceton (100 mL) wird eine Lösung aus NaN₃ (11.12 g, 0.171 mol) in H₂O (80 mL) innerhalb von 45 min getropft. Nach 1 h Rühren wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser (500 mL) versetzt und über einen Glasfiltertiegel abfiltriert. Der fahlgelbe Feststoff wird mit H₂O gewaschen und im Exsikkator über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 5.71 g (96 %) fahlgelber amorpher Feststoff.

Schmp.: 102 °C (Zers.).

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 3.08–3.12 (m, 6H; 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H); 3.99–4.11 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 6.79 (d, ³J_{8-H, 7-H} = ³J_{13-H, 12-H} = 7.8 Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.87 (dd, ³J_{7-H, 8-H} = ³J_{12-H, 13-}

$^1\text{H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H; 7-H, 12-H); 7.10 (d, $^4J_{5\text{-H}, 7\text{-H}} = ^4J_{16\text{-H}, 12\text{-H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H; 5-H, 16-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

$\delta = 33.4, 33.9$ (C-1, C-2, C-9, C-10); 129.9 (qC); 133.7, 136.7, 138.3 (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13); 140.2 (qC); 142.7 (qC); 172.2 (C-17, C-18).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3457$ (w), 3444 (w), 3424 (w), 3147 (w), 3134 (w), 3129 (w), 3032 (w), 3013 (w), 2941 (m), 2858 (w), 2271 (m), 2141 (vs), 1686 (s), 1671 (s), 1554 (w), 1260 (s), 1191 (vs), 1158 (s), 1135 (m), 997 (s), 917 (m), 890 (w), 865 (w), 840 (w), 824 (w), 811 (w), 751 (w), 699 (w), 670 (w), 642 (w), 528 (w).

UV/Vis (MeCN):

$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$) = 308 (3.440), 268 (4.161), 216 (4.522), 192 (4.432).

MS (EI, 70 eV):

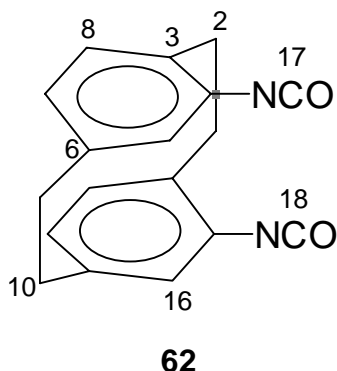
m/z (%): 346 (2) [M^+], 319 (2), 318 (8) [$M^+ - \text{N}_2$], 291 (2), 290 (9) [$M^+ - 2\text{N}_2$], 289 (3), 276 (4), 264 (2), 263 (11), 144 (15), 145 (100) [$M^+/2 - \text{N}_2$], 131 (25), 116 (12), 90 (13), 89 (8), 77 (8).

HR-MS ($M^+ - \text{N}_2$)

ber.: 311.1117

gef.: $311.1117 \pm 2 \text{ ppm}$

6.4.7 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (62)



[2.2]Paracyclophan-4,15-bis(carbonsäureazid) (**61**) (4.23 g, 12.2 mmol) wird unter N₂ in abs. Toluol (150 mL) gelöst und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Bei einer Innentemperatur von 96–98 °C setzt Gasentwicklung ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 3.32 g (94 %) eines ockerfarbenen Feststoffs erhalten. Eine analytisch reine Probe konnte durch Sublimation erhalten werden (150 °C, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar); farblose Kristalle.

Schmp.: 153 °C.

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂) = 0.80

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.89–2.97 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 2.99–3.08 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.50–3.54 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 6.26 (d, $^4J_{5-H, 7-H} = ^4J_{16-H, 12-H} = 1.6$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 6.43 (dd, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.9$ Hz, $^4J_{7-H, 5-H} = ^4J_{12-H, 16-H} = 1.6$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.48 (d, $^3J_{8-H, 7-H} = ^3J_{13-H, 12-H} = 7.9$ Hz, 2H; 8-H, 13-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 31.0 (C-1, C-2); 34.7 (C-9, C-10); 130.1 (C-5, C-16); 130.8 (C-7, C-12); 132.4 (qC); 133.6 (qC); 135.1 (C-8, C-13); 141.1 (qC).

Die C-Atome der Isocyanatogruppen wurden nicht aufgelöst.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3452 (w), 3427 (w), 3423 (w), 2967 (w), 2937 (w), 2894 (w), 2856 (w), 2358 (w), 2283 (vs), 2094 (w), 1764 (w), 1591 (w), 1560 (w), 1510 (w), 1396 (w), 1205 (w), 1070 (w), 882 (w), 847 (w), 717 (w), 663 (w), 643 (w), 620 (w), 558 (w), 531 (w).

UV/Vis (MeCN):

λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 236 (4.190), 204 (4.690).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 291 (8), 290 (32) [M^+], 146 (10), 145 (100) [$M^+/2$], 117 (4), 116 (7), 91 (2), 90 (8), 89 (4).

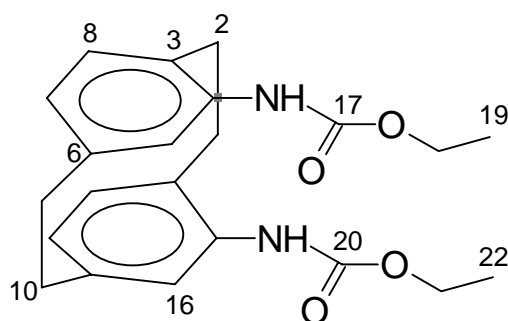
Elementaranalyse (C₁₈H₁₄N₂O₂):

ber.: C 74.47, H 4.86, N 9.65

gef.: C 74.31, H 4.91, N 9.32

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.1, S. 164

6.4.8 [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin-*N*1,*N*2-bis(ethylcarbamat) (65)**65**

[2.2]Paracyclophan-4,15-diisocyanat (**62**) (0.15 g, 0.52 mmol) wird unter N₂ in abs. EtOH (25 mL) suspendiert und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die klare Lösung wird abgekühlt und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff an Kieselgel (5 g) säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH₂Cl₂/EE 1 : 1). Ausbeute 0.17 g (86 %) in Form eines weißen amorphen Feststoffs.

Schmp.: 178 °C.

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂) = 0.14

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.32 (t, ³J_{19-H, 18-H} = ³J_{22-H, 21-H} = 7.2 Hz, 6H; 19-H, 22-H); 2.85–2.90 (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 2.97–3.03 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.29–3.34 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 4.23 (q, ³J_{18-H, 19-H} = ³J_{21-H, 22-H} = 7.2 Hz, 4H; 18-H, 21-H); 6.42 (dd, ³J_{7-H, 8-H} = ³J_{12-H, 13-H} = 7.8 Hz, ⁴J_{7-H, 5-H} = ⁴J_{12-H, 16-H} = 1.8 Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.51 (d, ³J_{8-H, 7-H} = ³J_{13-H, 12-H} = 7.8 Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.59 (ps-s, 2H; 5-H, 16-H); 6.88 (br s, 2H; NH).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 14.6 (C-19, C-22); 31.5 (C-1, C-2); 34.7 (C-9, C-10); 61.2 (C-18, C-21); 125.4 (C-5, C-16); 130.0 (C-7, C-12); 131.6 (qC); 134.0 (qC); 135.2 (C-8, C-13); 140.0 (qC); 154.7 (C-17, C-20).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3304 (s), 3057 (w), 3039 (w), 2980 (w), 2958 (w), 2931 (m), 2855 (w), 1727 (vs), 1687 (vs), 1532 (m), 1493 (s), 1423 (m), 1382 (m), 1337 (s), 1226 (s), 1066 (s), 897 (w), 775 (w), 738 (w), 721 (w), 706 (w), 682 (w), 678 (w), 657 (w), 628 (w), 611 (w), 524 (w).

UV/Vis (EtOH):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 236 (4.190), 208 (4.673).

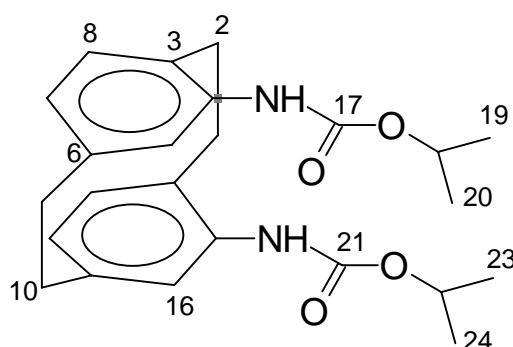
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 383 (10), 382 (44) [M^+], 337 (5), 336 (14), 308 (3), 307 (10), 290 (5), 193 (2), 192 (15), 191 (62) [$M^+/2$], 174 (9), 163 (20), 146 (26), 145 (100), 120 (5), 119 (19), 91 (18), 77(5).

Elementaranalyse (C₂₂H₂₆N₂O₄):

ber.: C 69.09, H 6.85, N 7.33

gef.: C 69.05, H 6.89, N 7.14

6.4.9 [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin-*N*1,*N*2-bis(isopropylcarbamat) (66)**66**

Eine Suspension aus [2.2]Paracyclophan-4,15-diisocyanat (**62**) (0.2 g, 0.7 mmol) in *i*PrOH/CHCl₃ (5 : 1, 12 mL) wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Aceton aufgenommen und auf Kieselgel (1.8 g) aufgezogen. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g) (Laufmittel: *n*-Pentan/Et₂O, 2 : 1) erhält man 0.16 g (57 %) eines farblosen amorphen Feststoffs.

Schmp.: 168 °C.

R_f (SiO₂; *n*-Pentan/Et₂O, 2 : 1) = 0.35

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.28(7)$ (d, $^3J_{19\text{-H oder } 20\text{-H}, 18\text{-H}} = ^3J_{23\text{-H oder } 24\text{-H}, 22\text{-H}} = 6.2$ Hz, 6H; 19-H, 23-H oder 20-H, 24-H); $1.29(4)$ (d, $^3J_{20\text{-H oder } 19\text{-H}, 18\text{-H}} = ^3J_{24\text{-H oder } 23\text{-H}, 22\text{-H}} = 6.2$ Hz, 6H; 20-H, 24-H oder 19-H, 23-H); $2.78\text{--}2.87$ (m, 2H; 1a-H, 2a-H); $2.91\text{--}3.01$ (m, 4H; 9-H, 10-H); $3.26\text{--}3.35$ (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 4.99 (sept, $^3J_{18\text{-H}, 19\text{-H}, 20\text{-H}} = ^3J_{22\text{-H}, 23\text{-H}, 24\text{-H}} = 6.2$ Hz, 2H; 18-H, 22-H); 6.38 (dd, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.5$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.48 (d, $^3J_{8\text{-H}, 7\text{-H}} = ^3J_{13\text{-H}, 12\text{-H}} = 7.8$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.53 (ps-s, 2H; 5-H, 16-H); 6.87 (br s, 2H; NH).

 ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 22.1, 22.2$ (C-19, C-20, C-23, C-24); 31.5 (C-1, C-2); 34.6 (C-9, C-10); 68.6 (C-18, C-22); $125.5, 130.0, 135.1$ (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13); 131.9 (qC); 135.2 (qC); 139.8 (qC); 154.3 (C-17, C-21).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3350 (m), 3300 (s), 2979 (s), 2964 (m), 2933 (m), 2856 (m), 1735 (vs), 1677 (vs), 1600 (s), 1570 (s), 1540 (s), 1516 (s), 1490 (s), 1467 (s), 1455 (m), 1438 (m), 1421 (m), 1405 (m), 1384 (m), 1373 (s), 1294 (s), 1273 (s), 1254 (s), 1222 (s), 1181 (m), 1175 (m), 1154 (m), 1143 (m), 1117 (s), 1057 (s), 1047 (s), 925 (m), 885 (m), 766 (m), 713 (m), 696 (m), 688 (m), 670 (m), 631 (m), 416 (m).

UV/Vis (EtOH):

λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 238 (4.220), 270 (3.400).

MS (EI, 70 eV):

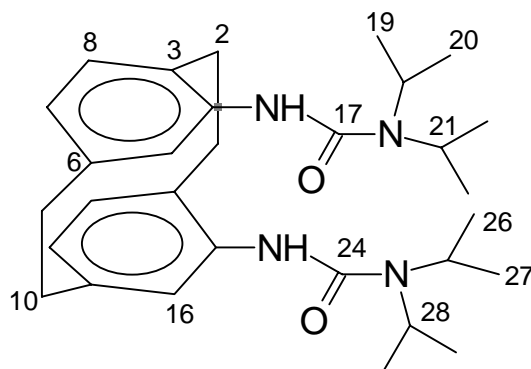
m/z (%): 411 (18), 410 (66) [M^+], 368 (14), 326 (10), 325 (24), 308 (13), 283 (18), 282 (93), 281 (43), 239 (6), 238 (38), 237 (15), 163 (24), 146 (35), 145 (81), 121 (13), 120 (100), 119 (78), 118 (9), 91 (16), 43 (24).

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$):

ber.: C 70.22, H 7.37, N 6.82

gef.: C 70.19, H 7.49, N 6.71

6.4.10 [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin-*N*1,*N*2-bis(*N,N*-di(1-methylethyl)carboxamid) (68)



68

4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) (154 mg, 0.53 mmol) wird in frisch über KOH destilliertem Diisopropylamin (10 mL) bei Raumtemp. gerührt. Laut DC-Reaktionskontrolle (SiO_2 , CH_2Cl_2) ist bereits nach 15 min kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Das überschüssige Diisopropylamin wird im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt am Hochvakuum getrocknet. Man isoliert 252 mg eines farblosen amorphen Feststoffs (97 %). Eine analysenreine Probe konnte nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 10 : 1) erhalten werden.

Schmp.: 126 °C.

R_f (SiO_2 ; Et_2O) = 0.67

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.24$ (d, $^3J_{19\text{-H oder } 20\text{-H}, 18\text{-H}} = ^3J_{22\text{-H oder } 23\text{-H}, 21\text{-H}} = ^3J_{26\text{-H oder } 27\text{-H}, 25\text{-H}} = ^3J_{29\text{-H oder } 30\text{-H}, 28\text{-H}} = 6.8$ Hz, 12H; 19-H, 22-H, 26-H, 29-H oder 20-H, 23-H, 27-H, 30-H); 1.33 (d, $^3J_{20\text{-H oder } 19\text{-H}, 18\text{-H}} = ^3J_{23\text{-H oder } 22\text{-H}, 21\text{-H}} = ^3J_{27\text{-H oder } 26\text{-H}, 25\text{-H}} = ^3J_{30\text{-H oder } 29\text{-H}, 28\text{-H}} = 6.8$ Hz, 12H; 20-H, 23-H, 27-H, 30-H oder 19-H, 22-H, 26-H, 29-H); 2.85–2.90 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 2.95–3.00 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.35–3.40 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 3.93 (sept, $^3J_{18\text{-H}, 19\text{-H}, 20\text{-H}} = ^3J_{21\text{-H}, 22\text{-H}, 23\text{-H}} = ^3J_{25\text{-H}, 26\text{-H}, 27\text{-H}} = ^3J_{28\text{-H}, 29\text{-H}, 30\text{-H}}$).

$_{\text{H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 4H; 18-H, 21-H, 25-H, 28-H); 6.37 (dd, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H; 7-H, 12-H); 6.46 (d, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H; 8-H, 13-H); 6.51 (d, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H; 5-H, 16-H); 6.74 (br s, 2H; NH).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 21.2$, 22.1 (C-20, C-23, C-27, C-30, C-19, C-22, C-26, C-29); 32.1 (C-1, C-2); 34.7 (C-9, C-10); 45.5 (C-18, C-21, C-25, C-28); 125.9 (C-5, C-16); 129.5 (C-7, C-12); 133.1 (qC); 134.9 (C-8, C-13); 137.0 (qC); 139.6 (qC); 156.2 (C-17, C-24).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3568 \text{ (w)}, 3530 \text{ (w)}, 3518 \text{ (w)}, 3502 \text{ (m)}, 3474 \text{ (m)}, 3465 \text{ (m)}, 3448 \text{ (m)}, 3442 \text{ (m)}, 3434 \text{ (m)}, 3427 \text{ (m)}, 3413 \text{ (m)}, 3400 \text{ (m)}, 3392 \text{ (m)}, 3338 \text{ (w)}, 3326 \text{ (w)}, 3026 \text{ (w)}, 2950 \text{ (w)}, 2928 \text{ (m)}, 2891 \text{ (w)}, 2853 \text{ (w)}, 1677 \text{ (vs)}, 1665 \text{ (s)}, 1614 \text{ (vs)}, 1576 \text{ (m)}, 1495 \text{ (w)}, 1474 \text{ (w)}, 1448 \text{ (s)}, 1394 \text{ (w)}, 1326 \text{ (m)}, 1302 \text{ (w)}, 1276 \text{ (w)}, 1203 \text{ (w)}, 1125 \text{ (m)}, 1052 \text{ (w)}, 1031 \text{ (vs)}, 1017 \text{ (vs)}, 998 \text{ (s)}, 974 \text{ (m)}, 884 \text{ (m)}, 845 \text{ (w)}, 767 \text{ (s)}, 754 \text{ (s)}, 719 \text{ (m)}, 691 \text{ (s)}, 655 \text{ (w)}, 573 \text{ (m)}.$

UV/Vis (MeCN):

$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 274 (3.550) \text{ sh}, 246 (4.201), 216 (4.559), 192 (4.505).$

MS (EI, 70 eV):

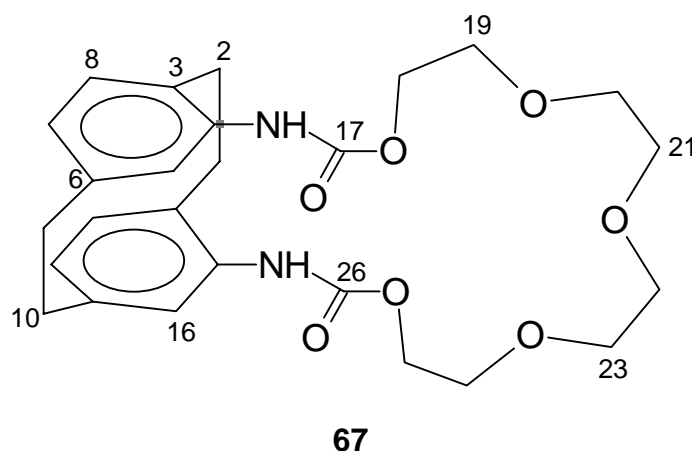
m/z (%): 493 (26), 492 (68) $[\text{M}^+]$, 450 (9), 449 (26), 434 (6), 393 (11), 391 (41), 348 (61), 291 (12), 265 (10), 246 (30) $[\text{M}^+/2]$, 204 (14), 147 (8), 146 (24), 145 (30), 128 (27), 120 (14), 119 (41), 100 (38), 91 (15), 86 (88), 58 (19), 44 (30), 43 (100).

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$):

ber.: C 73.13, H 9.00, N 11.37

gef.: C 73.14, H 8.93, N 11.29

6.4.11 1,17-Diaza-3,6,9,12,15-tetraoxa-[17.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan-2,16-dion (67)



In einem 250 mL Schlenkkolben mit Verdünnungsknie, Septum und Rückflußkühler wird unter N_2 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) (200 mg, 0.69 mmol) in abs. Toluol (100 mL) unter Rückfluß erhitzt. Mittels eines Perfusors wird Tetraethylenglycol (**94**) (140 mg, 0.72 mmol) in abs. Toluol (42 mL) langsam zugetropft ($1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$). Nach Zugabe wird noch 7 d unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das ölförmige hellbraune Rohprodukt wird in EE aufgenommen, auf Kieselgel (1.0 g) aufgezogen und an Kieselgel (22 g) säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: EE). Man erhält 140 mg eines farblosen amorphen Feststoffs (42 %).

Schmp.: 119–120 °C.

R_f (SiO₂; EE) = 0.27

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.84-2.89 (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 2.93-3.03 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.26-3.31 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 3.67- 3.76 (m, 8H; 20-H, 21-H, 22-H, 23-H); 3.79-3.81 (m, 4H, 19-H, 24-H); 4.28-4.36 (m, 4H, 18-H, 25-H); 6.39 (dd, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{7-H, 5-H} = ^4J_{12-H, 16-H} = 1.6 \text{ Hz}$, 2H; 7-H, 12-H); 6.49 (d, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.8 \text{ Hz}$, 2H;

5-H, 16-H); 6.55 (d, $^4J_{7-H, 5-H} = ^4J_{12-H, 16-H} = 1.6$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.99 (br s, 2H; NH).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

δ = 31.4 (C-1, C-2); 34.8 (C-9, C-10); 64.7 (C-18, C-25); 69.6 (C-19, C-24); 70.8 (C-20, C-23); 70.9 (C-21, C-22); 125.5 (C-5, C-16); 130.1 (C-7, C-12); 131.4 (qC); 135.2 (C-8, C-13); 140.0 (qC); 154.5 (C-17, C-26).

Ein quartäres C-Atom wurde nicht aufgelöst.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3434 (s), 3429 (s), 3030 (w), 3023 (w), 3010 (w), 2928 (s), 2900 (s), 2894 (s), 2858 (s), 2361 (w), 1732 (vs), 1702 (s), 1654 (w), 1637 (m), 1617 (m), 1600 (s), 1572 (s), 1533 (vs), 1492 (s), 1456 (s), 1439 (m), 1422 (m), 1406 (w), 1350 (w), 1289 (s), 1229 (vs), 1189 (w), 1129 (s), 1102 (s), 1072 (s), 712 (w), 668 (w), 524 (w).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 236 (4.181) sh, 272 (3.350).

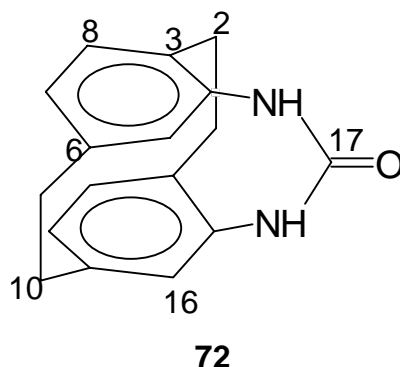
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 486 (6), 485 (29), 484 (100), $[\text{M}^+]$, 469 (6), 440 (6), 397 (6), 396 (21), 352 (22), 308 (13), 290 (13), 280 (14), 263 (9), 191 (22), 190 (87), 189 (19), 147 (10), 146 (79), 145 (80), 120 (22), 119 (38), 118 (9), 117 (10), 91 (22), 89 (26), 45 (42).

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$):

ber.: C 64.45, H 6.66, N 5.78

gef.: C 64.51, H 6.80, N 5.53

6.4.12 1,3-Diaza-[3.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan-2-on (72)

In einem 250 mL Dreihalskolben mit 100 mL Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler und N₂-Anschluß wird LiAlH₄ (0.27 g, 7.1 mmol) unter N₂ in abs. THF (50 mL) suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Eine Suspension von 4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) (0.50 g, 1.7 mmol) in abs. THF (100 mL) wird während 15 min zugetropft. Nach der Zugabe wird 80 min weiter unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit einem Eis-Wasserbad gekühlt und das überschüssige LiAlH₄ durch vorsichtiges Zutropfen von H₂O (20 mL) zerstört. Das Kühlbad wird entfernt und die ausgefallenen anorganischen Salze durch Zugabe von 2M H₂SO₄ (10 mL) in Lösung gebracht. Das Reaktionsgemisch wird in einen 500 mL Scheidetrichter überführt, mit CH₂Cl₂ (200 mL) versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung, H₂O und ges. NaCl-Lösung (je 100 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Trocknen am Hochvakuum erhält man 0.32 g (71 %) Rohprodukt in Form eines hellgrauen amorphen Feststoffs, der bis zu einer Temperatur von 200 °C nicht schmilzt.

R_f (SiO₂; Aceton) = 0.46

¹H NMR (200.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 2.74–2.88 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 2.88–3.12 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.33–3.45 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 6.31 (dd, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.7$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.43 (d, $^3J_{8\text{-H}, 7\text{-H}} = ^3J_{13\text{-H}, 12\text{-H}} = 7.9$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.50 (d, $^4J_{5\text{-H}, 7\text{-H}} = ^4J_{16\text{-H}, 12\text{-H}} = 1.7$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 7.81 (br s, 2H; NH).

¹³C NMR (50.3 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 31.4 (C-1, C-2); 35.0 (C-9, C-10); 131.6, 133.8, 137.9 (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13); 138.4 (qC); 138.5 (qC); 141.1 (qC); 154.2 (C-17).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3427 (m), 3422 (m), 3326 (m), 3281 (m), 3271 (m), 3223 (m), 3055 (m), 2959 (m), 2935 (m), 2361 (m), 2343 (m), 2333 (m), 1654 (vs) (C=O), 1598 (m), 1560 (m), 1486 (m), 1471 (m), 1452 (m), 1439 (m), 1417 (m), 1395 (m), 1278 (m), 1257 (m), 1231 (m), 1159 (m), 1095 (m), 790 (m), 755 (m), 713 (m), 678 (m), 669 (m), 573 (m), 505 (m), 493 (m).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 265 (21), 264 (100) [M⁺], 263 (20), 250 (7), 249 (31), 248 (6), 247 (13), 234 (9), 146 (5), 145 (9), 119 (37), 118 (6), 92 (5), 91 (11), 77 (4).

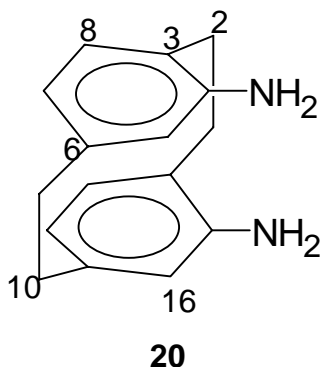
Elementaranalyse (C₁₇H₁₆N₂O):

ber.: C 77.25, H 6.10, N 10.60

gef.: C 77.27, H 6.11, N 10.82

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.2, S. 167

6.4.13 [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (20)Variante A:

4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) (1.06 g, 3.7 mmol) wird in Toluol (50 mL) suspendiert, mit konz. HCl (50 mL) unterschichtet und unter kräftigem Rühren 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt das Zweiphasengemisch auf Raumtemp. abkühlen, trennt die wäßrige Phase ab und extrahiert die organische Phase mit konz. HCl (3×100 mL). Die vereinigten wäßrigen Phasen werden in einem Eis-Wasserbad gekühlt und vorsichtig mit KOH bis zur basischen Reaktion versetzt. Der ausgefallene hellbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen und im Exsikkator unter Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet. Man erhält 0.54 g (61 %) eines ockerfarbenen amorphen Feststoffs.

Schmp.: 205 °C.

Variante B:

4,15-Diisocyanato-[2.2]paracyclophan (**62**) (7.11 g, 24.5 mmol) wird in EtOH (400 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin werden 20 % Kalilauge (40 mL) zugesetzt und die braune Suspension 45 h unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in eiskalte 20 % Kalilauge (600 mL) gegeben und der ausgefallene hellbraune Feststoff über eine Glasfritte abgesaugt. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeeengt und erneut ausgefallener Niederschlag abgetrennt. Der so erhaltene Feststoff wird mit H₂O gewaschen und im Exsikkator im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet; Ausbeute 4.73 g (81 %). Eine analytisch reine

Probe farbloser Mikrokristalle konnte durch Umkristallisation aus EtOH erhalten werden.

Schmp.: 203 °C (EtOH).

R_f (SiO₂; EE) = 0.18

R_f (SiO₂; MeCN) = 0.68

R_f (AloxN; EE) = 0.26

R_f (AloxN; MeCN) = 0.74

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 2.65–2.69 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 2.74–2.84 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.33–3.37 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 4.53 (br s, 4H; NH₂; mit D₂O austauschbar); 5.81 (dd, ³*J*_{7-H, 8-H} = ³*J*_{12-H, 13-H} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{7-H, 5-H} = ⁴*J*_{12-H, 16-H} = 1.7 Hz, 2H; 7-H, 12-H); 5.84 (d, ⁴*J*_{5-H, 7-H} = ⁴*J*_{16-H, 12-H} = 1.7 Hz, 2H; 5-H, 16-H); 6.16 (d, ³*J*_{8-H, 7-H} = ³*J*_{13-H, 12-H} = 7.5 Hz, 2H; 8-H, 13-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 29.8 (C-1, C-2); 35.0 (C-9, C-10); 121.7 (C-7, C-12); 123.1 (C-3, C-14); 123.4 (C-5, C-16); 134.7 (C-8, C-13); 139.5 (C-6, C-11); 147.6 (C-4, C-15).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3456 (s), 3450 (s), 3442 (s), 3406 (s), 3399 (s), 3375 (s), 3350 (s), 3336 (s), 3218 (m), 3099 (w), 3089 (w), 3033 (m), 3012 (m), 2926 (vs), 2852 (m), 1715 (w), 1695 (w), 1654 (s), 1624 (vs), 1597 (s), 1566 (s), 1542 (m), 1536 (w), 1529 (w), 1523 (w), 1499 (s), 1456 (m), 1427 (vs), 1396 (w), 1287 (m), 1258 (w), 1234 (w), 1166 (w), 1150 (w), 879 (m), 773 (m), 755 (m), 717 (m), 673 (m), 626 (m), 572 (w), 545 (w), 514 (m), 475 (w).

UV/Vis (MeCN):

λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 248 (3.867), 312 (3.284).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 239 (8), 238 (45) [M^+], 120 (10), 119 (100) [$M^+/2$], 118 (6), 92 (6), 91 (8).

Elementaranalyse (C₁₆H₁₈N₂):

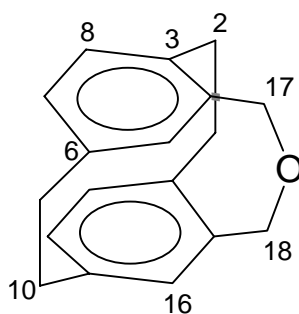
ber.: C 80.63, H 7.61, N 11.75

gef.: C 80.13, H 7.52, N 11.63

HR-MS:

ber.: 238.146998

gef.: 238.146 ± 2 ppm

6.4.14 2-Oxa-[3.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan (99)**99**

In einem 100 mL Schlenkcolben mit 50 mL Tropftrichter mit Druckausgleich wird unter N₂ eine Lösung von Oxalsäuredichlorid (**101**) (506 mg, 4.0 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (20 mL) in einem Trockeneis-Acetonbad auf –76 °C gekühlt. Während 5 min wird eine Lösung von abs. DMSO (645 mg, 8.3 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (10 mL) zugetropft. 4,15-Bis(hydroxymethyl)-[2.2]paracyclophan (**97**) (500 mg, 1.9 mmol) wird in abs. CH₂Cl₂ (50 mL) suspendiert, mittels Ultraschall in Lösung gebracht und während 20 min zugetropft. Die Lösung wird 90 min bei tiefer Temperatur (–73 – –67 °C) gerührt und dann im Kältebad auftauen lassen. Nach weiteren 5.5 h wird die auf Raumtemp. erwärmte Lösung auf einmal mit Triethylamin (1.70 g, 16.8 mmol) und dann mit H₂O (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird

abgetrennt, mit 5% HCl und ges. NaHCO₃-Lösung (je 20 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Trocknen des Rohprodukts am Hochvakuum erhält man 440 mg eines farblosen amorphen Feststoffs (93 %).

Schmp.: 201–204 °C (CHCl₃/Cyclohexan, 1 : 1) (Lit.: 203–204 °C^[98]).

R_f (SiO₂; Et₂O) = 0.81

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.97–3.16 (m, 6H; 1*a*-H, 2*a*-H, 9-H, 10-H); 3.53–3.65 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 4.44 (d, ²*J*_{17A-H, 17B-H} = ²*J*_{18A-H, 18B-H} = 12.8 Hz, 2H; 17A-H, 18A-H); 5.01 (d, ²*J*_{17B-H, 17A-H} = ²*J*_{18B-H, 18A-H} = 12.8 Hz, 2H; 17B-H, 18B-H); 6.34 (dd, ³*J*_{7-H, 8-H} = ³*J*_{12-H, 13-H} = 7.9 Hz, ⁴*J*_{7-H, 5-H} = ⁴*J*_{12-H, 16-H} = 2.0 Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.43 (d, ³*J*_{8-H, 7-H} = ³*J*_{13-H, 12-H} = 7.9 Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.52 (d, ⁴*J*_{7-H, 5-H} = ⁴*J*_{12-H, 16-H} = 2.0 Hz, 2H; 5-H, 16-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 34.5 (C-1, C-2); 35.0 (C-9, C-10); 73.5 (C-17, C-18); 132.7 (C-7, C-12); 134.6 (C-8-C-13); 136.3 (qC); 137.6 (C-5, C-16); 140.0 (qC); 140.2 (qC).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3449 (m), 3430 (m), 2966 (m), 2952 (m), 2928 (s), 2920 (s), 2896 (m), 2648 (s), 2625 (m), 2606 (m), 2498 (m), 1677 (m), 1593 (m), 1492 (m), 1484 (m), 1475 (m), 1448 (m), 1367 (m), 1262 (m), 1238 (m), 1225 (m), 1148 (m), 1142 (m), 1116 (m), 1099 (m), 1071 (vs), 1037 (m), 1028 (m), 960 (m), 907 (s), 879 (m), 834 (m), 805 (m), 749 (m), 722 (m), 703 (m), 671 (m), 657 (m), 649 (m), 514 (m), 461 (m), 400 (m).

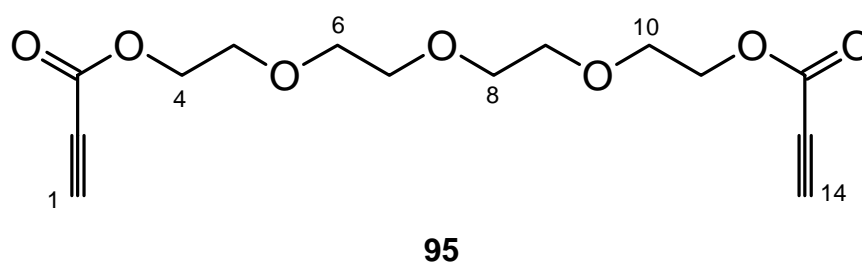
UV/Vis (MeCN):

λ_{\max} [nm] (lg ε) = 228 (4.019).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 251 (20), 250 (100) [M^+], 235 (12), 232 (8), 217 (10), 205 (15), 192 (7), 145 (6), 144 (25), 133 (10), 132 (24), 131 (19), 119 (30), 118 (66), 117 (23), 116 (9), 115 (31), 105 (21), 104 (10), 103 (11), 91 (16), 78 (6), 77 (11), 65 (5), 51 (5).

6.4.15 2-({2-[(2-{[2-(2-Propinoyloxy)ethyl]oxy}ethyl)oxy]ethyl}oxy)ethyl-2-propinoat (95)



Ein Gemisch aus Tetraethylenglycol (**94**) (1 mL, 1.1 g, 6 mmol), Propiolsäure (**93**) (0.9 mL, 1.0 g, 14.6 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (65 mg, 0.4 mmol) in Toluol (10 mL) wird 10 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 14 h bei Raumtemp. gerührt. Das Zweiphasengemisch wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende braune Öl in Et₂O (10 mL) aufgenommen. Es wird mit ges. NaHCO₃-Lösung (5 mL) und H₂O (2 × 5 mL) gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1.67 g (93 %) eines farblosen Öls.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.92 (s, 2H; 1-H, 14-H); 3.61 (ps-s, 8H; 6-H, 7-H, 8-H, 9-H); 3.68–3.70 (m, 4H; 5-H, 10-H); 4.28–4.30 (m, 4H, 4-H, 11-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 65.1 (C-5, C-10); 68.4 (C-4, C-11); 70.4(6), 70.5(1) (C-7, C-8, C-6, C-9); 74.4 (C-2, C-13); 75.3 (C-1, C-14); 152.5 (C-3, C-12).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3259 (m), 3253 (m), 3244 (m), 2880 (m), 2118 (s), 1717 (vs), 1453 (m), 1352 (m), 1231 (vs), 1133 (s), 1108 (s), 1031 (m), 955 (m), 862 (m), 756 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 230 (2.601), 268 (1.844) sh, 310 (1.339) sh.

MS (Cl, NH₃, pos.):

m/z (%): 316 (16) [M^+NH_4]⁺, 272 (8), 231 (31), 228 (29), 213 (28), 190 (28), 184 (100), 174 (22), 146 (4), 132 (6), 97 (4), 73 (6), 61 (14), 52 (9), 44 (13).

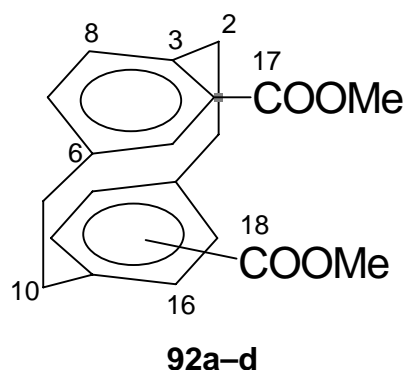
MS (Cl, NH₃, neg.):

m/z (%): 298 (26) [M]⁻, 254 (10), 165 (3), 139 (13), 94 (18), 97 (8), 69 (100).

Elementaranalyse (C₁₄H₁₈O₇):

ber.: C 56.37, H 6.08

gef.: C 55.80, H 6.06

6.4.16 [2.2]Paracyclophan-bis(methylcarboxylat) (92a–d)

Das Bispropiolat **95** (0.78 g, 2.6 mmol) in abs. Et₂O (1.5 mL) wird unter N₂ zu einer 3.5 M Lösung von LiClO₄ in abs. Et₂O (20 mL) gegeben und die Lösung in einem Eisbad gekühlt. Durch einen Tropftrichter wird eine Lösung von Hexatetraen (**28**) in

Et₂O ($c = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 14 mL, 5.6 mmol) so zugetropft, daß die Innentemperatur zwischen 4–5 °C liegt. Es wird noch 10 min bei tiefer Temperatur gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis (45 g) gegossen und die organische Phase in einem Scheidetrichter mit Wasser (2 × 25 mL) gewaschen. Die organische Komponente, ein brauner wachsartiger Feststoff, wird in Aceton (20 mL) aufgenommen, die wäßrigen Phasen mit Et₂O (25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet.

Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene dunkelbraune Halbfeststoff wird in 10% methanolischer KOH (30 mL) aufgenommen und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit H₂O (100 mL) ausgekocht, heiß filtriert und das Filtrat mit konz. HCl (5 mL) angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen und im Exsikkator am Hochvakuum getrocknet.

Dieser hellbraune Feststoff wird mit SO₂Cl₂ (40 mL) und einem Tropfen abs. DMF versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige SO₂Cl₂ wird am Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit MeOH (40 mL) versetzt und 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Methanols am Hochvakuum wird der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das CH₂Cl₂ wird im Rotationsverdampfer und an der Hochvakuum entfernt und man erhält 180 mg (21 %) eines farblosen Feststoffs (4 [2.2]Paracyclophan-dimethylcarboxylat-Isomere **92a–d**).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 325 (18), 324 (78) [M^+], 309 (15) [$M^+ - \text{CH}_3$], 293 (12) [$M^+ - 2\text{CH}_3$], 266 (10), 202 (8), 189 (9), 177 (7), 163 (19), 162 (100) [$M^+/2$], 147 (28) [$M^+/2 - \text{CH}_3$], 132 (20) [$M^+/2 - 2\text{CH}_3$], 119 (31), 104 (29), 91 (10), 77 (20).

Elementaranalyse (C₂₀H₂₀O₄):

ber.: C 74.06, H 6.22

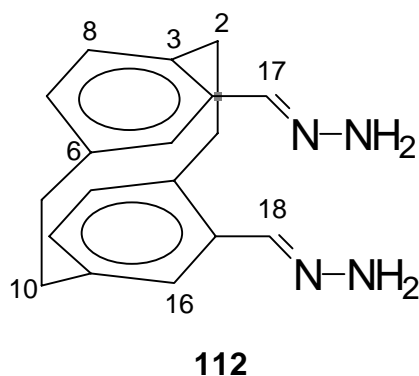
gef.: C 74.36, H 6.25

Gaschromatographische Analyse

Temperaturprogramm: 150 °C (2 min), 5 °C·min⁻¹, 240 °C (30 min).

Isomer	Retentionszeit [min]	Integral
92a (<i>ps-gem</i>)	14.4	24 %
92b (<i>ps-ortho</i>)	13.3	24 %
92c (<i>ps-meta</i>)	12.7	24 %
92d (<i>ps-para</i>)	12.4	28 %

6.4.17 [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd-dihydrazon (112)



Zu einer Lösung von Hydrazinhydrat (234 mg, 4.7 mmol) in EtOH (5 mL) wird [2.2]Paracyclophan-4,15-dialdehyd (**90a**) (50 mg, 0.2 mmol) in 7 mL CH₂Cl₂/EtOH (3 : 4) gegeben. Es wird in einem Ölbad auf 50 °C erhitzt, woraufhin nach 5 min ein Niederschlag ausfällt. Es wird noch 1 h bei 50 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und der Feststoff abfiltriert. Dieser wird mit *n*-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 33 mg Produkt (60 %) in Form eines farblosen amorphen Feststoffs, der bis zu einer Temperatur von 400 °C nicht schmilzt.

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 2.84–2.89 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 2.92–2.97 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.57–3.61 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 6.40 (br s, 4H, NH₂); 6.41 (dd, ³*J*_{7-H, 8-H} = ³*J*_{12-H, 13-H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{7-H, 5-}

$^1\text{H} = {}^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8 \text{ Hz, } 2\text{H; } 7\text{-H, } 12\text{-H); } 6.46 \text{ (d, } {}^3J_{8\text{-H}, 7\text{-H}} = {}^3J_{13\text{-H}, 12\text{-H}} = 7.7 \text{ Hz, } 2\text{H; } 8\text{-H, } 13\text{-H); } 6.64 \text{ (d, } {}^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = {}^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8 \text{ Hz, } 2\text{H; } 5\text{-H, } 16\text{-H); } 7.73 \text{ (s, } 2\text{H; } 17\text{-H, } 18\text{-H)}.$

^{13}C NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

$\delta = 32.0 \text{ (C-1, C-2); } 34.7 \text{ (C-9, C-10); } 130.2, 132.0, 135.0 \text{ (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13); } 135.4 \text{ (qC); } 137.0 \text{ (qC); } 139.0 \text{ (qC); } 140.5 \text{ (C-17, C-18)}.$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3396 \text{ (vs), } 3363 \text{ (s), } 3189 \text{ (m), } 2950 \text{ (m), } 2929 \text{ (s), } 2887 \text{ (m), } 2846 \text{ (m), } 1654 \text{ (m), } 1648 \text{ (m), } 1637 \text{ (m), } 1630 \text{ (m), } 1588 \text{ (m), } 1485 \text{ (m), } 1450 \text{ (m), } 1430 \text{ (m), } 1384 \text{ (m), } 1082 \text{ (m), } 942 \text{ (m), } 919 \text{ (m), } 794 \text{ (m), } 745 \text{ (m), } 727 \text{ (s), } 670 \text{ (m), } 649 \text{ (m), } 528 \text{ (m), } 465 \text{ (m)}.$

UV/Vis (MeCN):

$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \varepsilon) = 278 (4.394), 314 (3.724) \text{ sh}.$

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 293 (6), 292 (38) [M^+], 291 (6), 277 (6), 276 (19), 147 (6), 146 (39), 145 (100), 131 (10), 130 (35), 129 (9), 128 (6), 103 (8), 77 (7).

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4$):

ber.: C 73.94, H 6.89, N 19.16

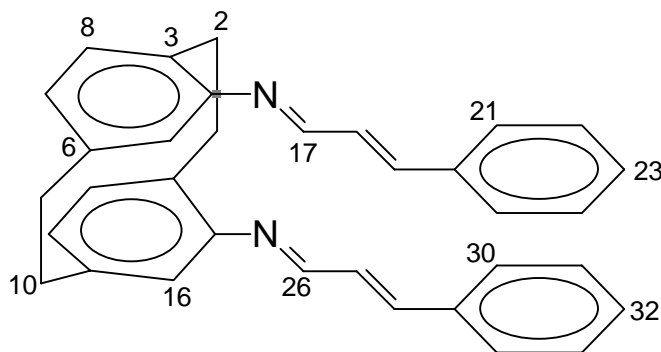
gef.: C 73.81, H 6.85, N 18.39

6.5 Kovalente Anbindung des Zimtsäurechromophors

6.5.1 AAV für die Entgasung einer Lösung im NMR-Rohr

In einem NMR-Rohr (5 mm Durchmesser, Pyrexglas) mit angeschmolzenem Schliff (Hülse NS 14.5), wird eine Lösung der zu bestrahlenden Verbindung in dem jeweiligen deuterierten Lösungsmittel durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Über den Schliff wird ein Vakuum von $2\text{--}4 \cdot 10^{-3}$ mbar angelegt, die Verbindung zur Vakuumpumpe unterbrochen und auftauen lassen. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt und dann das NMR-Rohr mit der eingefrorenen entgasten Lösung unter Vakuum abgeschmolzen.

6.5.2 *N*2,*N*3-Bis[(*E*,2*E*)-3-phenylprop-2-enyliden][2.2]paracyclophan-4,15-diamin (**114**)



114

In einem 100 mL Schlenkkolben wird [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) (206 mg, 0.86 mmol) unter N_2 in abs. EtOH (30 mL) suspendiert und mit einem Fön vorsichtig erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird in einem Ölbad (Temp. 50–57 °C) erhitzt und mit einer Lösung von *trans*-Zimtaldehyd (**113a**) (228 mg, 1.73 mmol) in abs. EtOH (5 mL) versetzt. Die Lösung färbt sich bei Zugabe intensiv gelb und nach 5 min fällt ein Niederschlag aus. Es wird noch 30 min im Ölbad gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und 1 h bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Filtration erhält man 390 mg (97 %) eines feinkristallinen leuchtend gelben Pulvers.

Schmp.: 221–223 °C (abs. CHCl₃/abs. EtOH, 17 : 45), gelbe Prismen.

R_f (AloxN; CH₂Cl₂) = 0.73

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.88–2.92 (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 3.02–3.13 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.73–3.77 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 6.16 (d, ⁴J_{7-H, 5-H} = ⁴J_{12-H, 16-H} = 1.8 Hz, 2H; 5-H, 16-H); 6.51 (dd, ³J_{7-H, 8-H} = ³J_{12-H, 13-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{7-H, 5-H} = ⁴J_{12-H, 16-H} = 1.8 Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.59 (d, ³J_{8-H, 7-H} = ³J_{13-H, 12-H} = 7.7 Hz, 2H; 8-H, 13-H); 7.01 (ps-s, 2H; 18-H, 27-H); 7.05 (d, ³J_{19-H, 18-H} = ³J_{28-H, 27-H} = 8.3 Hz, 2H; 19-H, 28-H); 7.16–7.30 (m, 6H; 22-H, 23-H, 24-H, 31-H, 32-H, 33-H); 7.30–7.32 (m, 4H; 21-H, 25-H, 30-H, 34-H); 7.97 (d, ³J_{17-H, 18-H} = ³J_{26-H, 27-H} = 8.3 Hz, 2H; 17-H, 26-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 31.7 (C-1, C-2); 35.2 (C-9, C-10); 122.0 (C-7, C-12); 127.3 (C-21, C-25, C-30, C-34); 128.7 (C-22, C-24, C-31, C-33); 129.0 (C-23, C-32); 129.4 (C-18, C-27); 131.2 (C-5, C-16); 134.96 (C-8, C-13); 134.99 (qC); 135.8 (qC); 140.3 (qC); 142.5 (C-19, C-28); 150.8 (C-4, C-15); 159.7 (C-17, C-26).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3449 (s), 3443 (s), 3080 (m), 3055 (m), 3039 (m), 3023 (s), 3001 (m), 2964 (m), 2951 (s), 2926 (vs), 2889 (s), 2881 (s), 2852 (s), 1944 (m), 1891 (m), 1881 (m), 1813 (m), 1802 (m), 1750 (m), 1743 (m), 1736 (m), 1623 (vs), 1604 (vs), 1582 (s), 1552 (s), 1486 (s), 1448 (s), 1436 (m), 1428 (m), 1405 (s), 1296 (m), 1256 (m), 1162 (s), 1152 (s), 1143 (s), 1089 (m), 1072 (m), 993 (vs), 966 (s), 952 (s), 885 (s), 879 (s), 862 (m), 840 (m), 746 (vs), 729 (s), 687 (vs), 672 (s), 645 (m), 619 (m), 609 (m), 526 (m), 508 (m), 480 (m), 447 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ε) = 294 (4.713), 350 (3.252) sh.

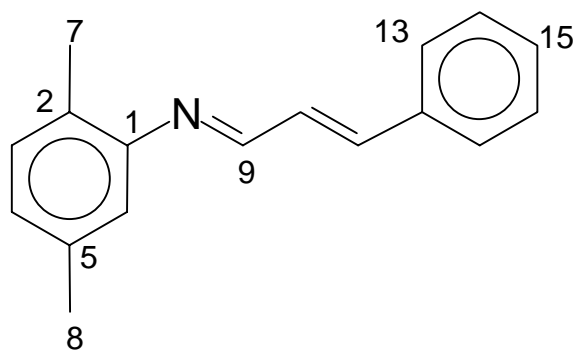
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 468 (5), 467 (32), 466 (92) [M^+], 465 (44), 389 (9), 375 (20), 352 (10), 349 (11), 234 (16), 233 (64) [$M^+/2$], 232 (100), 143 (9), 142 (27), 130 (17), 119 (10), 104 (42), 103 (22), 91 (4), 78 (17), 77 (9).

Elementaranalyse (C₃₄H₃₀N₂):

ber.: C 87.52, H 6.48, N 6.00

gef.: C 86.59, H 6.49, N 5.85

6.5.3 N-(2,5-Dimethylphenyl)-N-[(E,E)-3-phenyl-2-propenyliden]amin (116)**116**

Eine Lösung von frisch destilliertem 2,5-Dimethylanilin (**115**) (605 mg, 4.99 mmol) in abs. EtOH (20 mL) wird in einem Ölbad auf 46–60 °C erhitzt und mit einer Lösung von *trans*-Zimtaldehyd (**113a**) (665 mg, 5.03 mmol) in abs. EtOH (5 mL) versetzt, woraufhin sich das Reaktionsgemisch intensiv gelb färbt. Es wird weitere 30 min im Ölbad gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und 1 h bei –20 °C im Tiefkühlfach stengelassen. Die kalte Lösung wird am Hochvakuum auf halbes Volumen eingeeengt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit –20 °C kaltem abs. EtOH und *n*-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 688 mg eines hellgelben Pulvers. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus abs. EtOH umkristallisiert. Man erhält weitere 123 mg dunkelgelbe Kristalle. Ausbeute insgesamt: 811 mg (69 %).

Schmp.: 104–107 °C (abs. EtOH), dunkelgelbe Prismen. (Lit.: 111.5 °C^[99])

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂/EE, 2 : 1) = 0.93

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.30 (s, 3H; 7-H); 2.34 (s, 3H; 8-H); 6.70 (ps-s, 1H; 6-H); 6.94 (ps-d, ³J_{4-H, 3-H} = 7.0 Hz, 1H; 4-H); 7.10 (d, ³J_{3-H, 4-H} = 7.0 Hz, 1H; 3-H); 7.13–7.14 (m, 2H; 10-H, 11-H); 7.35–7.41 (m, 3H; 14-H, 15-H, 16-H); 7.54–7.56 (m, 2H; 13-H, 17-H); 8.14 (dd, ³J_{9-H, 10-H} = 7.0 Hz, ⁴J_{9-H, 11-H} = 1.8 Hz, 1H; 9-H).

¹³C NMR (100.3 MHz, CDCl₃):

δ = 17.4 (C-8); 20.9 (C-7); 118.5 (C-6); 126.3 (C-4); 127.4 (C-13, C-17); 128.5 (qC); 128.8 (C-10); 128.9 (C-14, C-16); 129.4 (C-15); 130.1 (C-3); 135.7 (qC); 136.2 (qC); 143.4 (C-11); 151.1 (qC); 161.1 (C-9).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3426 (m), 3056 (m), 3031 (m), 3025 (m), 2985 (m), 2973 (m), 2962 (m), 2941 (m), 2916 (m), 2877 (m), 2855 (m), 1962 (m), 1892 (m), 1831 (m), 1816 (m), 1758 (m), 1628 (s), 1605 (s), 1592 (s), 1574 (s), 1536 (m), 1498 (s), 1457 (m), 1448 (s), 1402 (m), 1382 (m), 1375 (m), 1307 (m), 1295 (m), 1251 (m), 1179 (m), 1165 (m), 1149 (s), 1116 (s), 1074 (m), 999 (s), 986 (s), 960 (s), 949 (m), 880 (m), 815 (vs), 757 (vs), 724 (m), 691 (vs), 529 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ε) = 230 (4.063) sh, 260 (3.970) sh, 292 (4.485), 344 (4.065) sh.

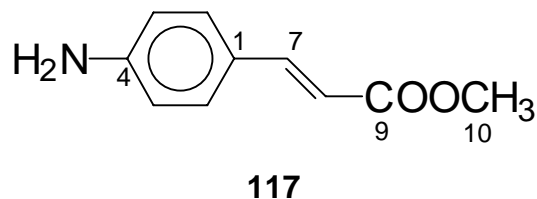
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 236 (8), 235 (55) [M⁺], 234 (100), 220 (5), 219 (4), 218 (4), 144 (3), 131 (6), 115 (5), 103 (6), 91 (3), 79 (4), 77 (8).

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.3, S. 169

6.5.4 Methyl-(*E*)-3-(4-aminophenyl)-2-propenoat (117)



Eine Lösung von 4-Amino-*trans*-zimtsäure-hydrochlorid (496 mg, 2.5 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (20 mg, 0.1 mmol) in abs. MeOH (8 mL) wird 17 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige MeOH wird entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ (10 mL) aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels 320 mg 4-Amino-*trans*-zimtsäuremethylester-hydrochlorid (60 %) in Form eines gelben kristallinen Feststoffs.

Dieser wird in H₂O (10 mL) suspendiert und mit ges. NaHCO₃-Lösung bis zur basischen Reaktion versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und bei 50–60 °C an der Luft getrocknet. Man erhält 223 mg eines farblosen Feststoffs (50 % bezogen auf 4-Amino-*trans*-zimtsäure-hydrochlorid).

Schmp.: 122–124 °C. (Lit.: 125–127 °C^[100])

R_f (SiO₂; Et₂O) = 0.80

¹H NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 3.79 (s, 3H; 10-H); 4.00 (br s, 2H; NH₂); 6.23 (d, ³J_{8-H, 7-H} = 17.2 Hz, 1H; 8-H); 6.61–6.67 (m, 2H; 3-H, 5-H); 7.34–7.40 (m, 2H; 2-H, 6-H); 7.60 (d, ³J_{7-H, 8-H} = 17.2 Hz, 1H; 7-H).

¹³C NMR (50.3 MHz, CDCl₃):

δ = 51.0 (C-10); 113.0 (C-3, C-5); 114.9 (C-8); 124.1 (C-1); 129.6 (C-2, C-6); 145.0 (C-7); 148.7 (C-4); 167.7 (C-9).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3446 (m), 3357 (s), 3224 (m), 3031 (w), 3016 (w), 2998 (w), 2950 (m), 1696 (s), 1654 (m), 1625 (s), 1594 (vs), 1568 (m), 1518 (s), 1435 (m), 1328 (m), 1309 (m), 1291 (m), 1210 (m), 1192 (s), 1174 (vs), 1130 (m), 1014 (m), 989 (m), 979 (m), 828 (m), 821 (m), 585 (w), 582 (w), 523 (m), 409 (m).

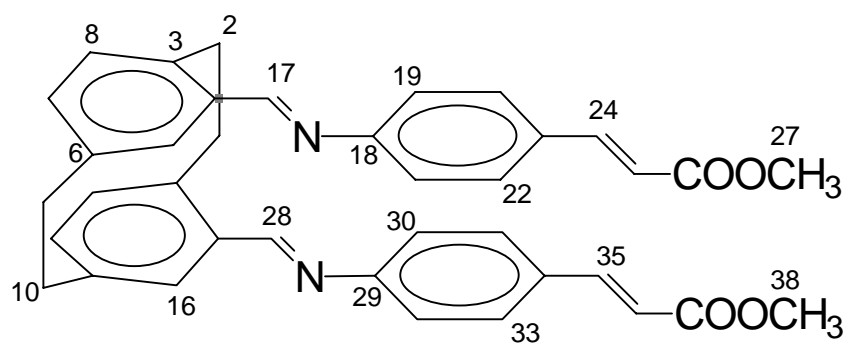
UV/Vis (MeCN):

λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 234 (3.995), 304 (4.169) sh, 316 (4.283) sh, 338 (4.437).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 178 (12), 177 (100) [M⁺], 176 (3), 147 (10), 146 (99) [M⁺-OCH₃], 120 (3), 119 (22), 118 (41) [M⁺-COOCH₃], 117 (29), 116 (6), 91 (18), 89 (9), 65 (8).

6.5.5 Methyl-(*E*)-3-{4-[[*(E*)-1-{15-[[4-[(*E*)-3-(methoxyloxy)-3-oxo-1-propenyl]-phenyl]imino)methyl]-4-[2.2]paracyclophanyl}methyliden)amino]-phenyl}-2-propenoat (118**)**



118

Zu einer Suspension von 4-Amino-*trans*-zimtsäuremethylcarboxylat (**117**) (67.6 mg, 0.38 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.8 mg, 4 μ mol) in EtOH (2 mL) wird eine Lösung von [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) (50.6 mg, 0.19 mmol) in CH₂Cl₂/EtOH (1 : 1, 2 mL) gegeben. Es wird 10 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich eine klare intensiv gelbe Lösung bildet, deren Farbe langsam nach orange wechselt. Es wird dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Kurz nach Beginn

des Erhitzens fällt ein Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem EtOH gewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man 90.0 mg (81 %) eines intensiv gelben amorphen Feststoffs.

Schmp.: 213–216 $^{\circ}\text{C}$ (abs. EtOH).

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂/EE, 1 : 1) = 0.81

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 3.12–3.20 (m, 6H; 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H); 3.80 (s, 6H; 27-H, 38-H); 4.13–4.17 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 6.29 (d, $^3J_{25\text{-H}, 24\text{-H}} = ^3J_{36\text{-H}, 35\text{-H}} = 16.0\text{ Hz}$, 2H; 25-H, 36-H); 6.65 (d, $^3J_{8\text{-H}, 7\text{-H}} = ^3J_{13\text{-H}, 12\text{-H}} = 7.8\text{ Hz}$, 2H; 8-H, 13-H); 6.68 (dd, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.7\text{ Hz}$, 2H; 7-H, 12-H); 6.84 (ps-d, $^3J_{19\text{-H}, 20\text{-H}} = ^3J_{23\text{-H}, 22\text{-H}} = ^3J_{30\text{-H}, 31\text{-H}} = ^3J_{34\text{-H}, 33\text{-H}} = 8.4\text{ Hz}$, 4H; H-19, H-23, H-30, H-34); 7.16 (d, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.7\text{ Hz}$, 2H; 5-H, 16-H); 7.20 (ps-d, $^3J_{20\text{-H}, 19\text{-H}} = ^3J_{22\text{-H}, 23\text{-H}} = ^3J_{31\text{-H}, 30\text{-H}} = ^3J_{33\text{-H}, 34\text{-H}} = 8.4\text{ Hz}$, 4H; H-20, H-22, H-31, H-33); 7.57 (d, $^3J_{24\text{-H}, 25\text{-H}} = ^3J_{35\text{-H}, 36\text{-H}} = 16.0\text{ Hz}$, 2H; 24-H, 35-H); 8.34 (s, 2H; 17-H, 28-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 32.8 (C-1, C-2); 34.8 (C-9, C-10); 51.6 (C-27, C-38); 117.0 (C-25, C-36); 121.3 (C-19, C-23, C-30, C-34); 128.8 (C-20, C-22, C-31, C-33); 131.8(qC); 133.5 (C-5, C-16); 135.6 (C-7, C-12); 135.8 (C-8, C-13); 136.0 (qC); 140.1 (qC); 141.4 (qC); 144.0 (C-24, C-35); 153.5 (qC); 160.2 (C-17, C-28); 167.3 (C-26, C-37).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3435 (m), 3028 (m), 2949 (m), 2929 (m), 2900 (m), 2894 (m), 2854 (m), 1716 (vs), 1635 (s), 1589 (s), 1579 (m), 1505 (m), 1434 (m), 1325 (s), 1315 (s), 1275 (s), 1205 (s), 1191 (s), 1168 (vs), 980 (m), 834 (m), 727 (m), 631 (w), 542 (m), 532 (m), 514 (m), 488 (m), 459 (w).

UV/Vis (MeCN):

λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 232 (4.452) sh, 296 (4.562) sh, 332 (4.698), 386 (4.120) sh.

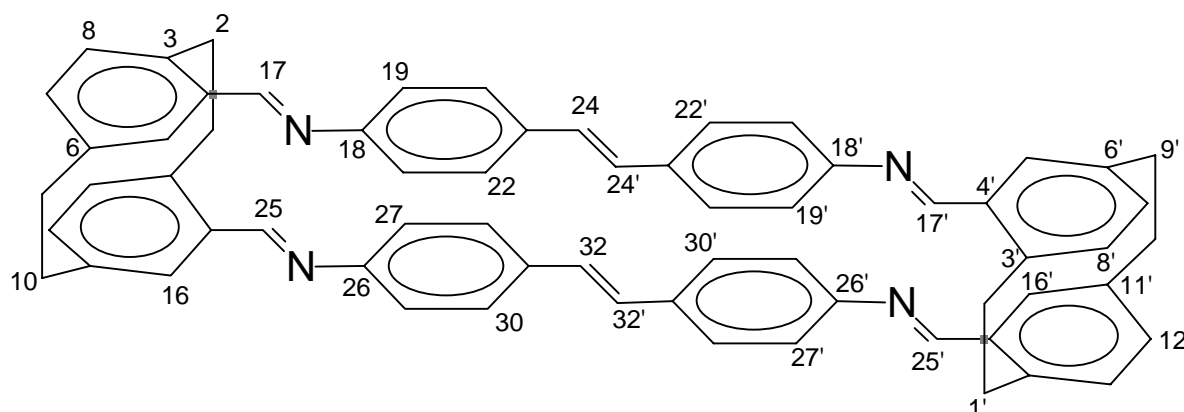
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 582 (14) [M^+], 423 (16), 395 (16), 292 (10), 291 (51) [$M^+/2$], 290 (100), 230 (8).

Elementaranalyse (C₃₈H₃₄N₂O₄):

ber.: C 78.33, H 5.88, N 4.81

gef.: C 78.30, H 5.90, N 4.89

6.5.6 Tetraimin 123**123**

Zu 4,4'-Diamino-*trans*-stilben (**122**) (315 mg, 1.50 mmol), gelöst in MeCN (50 mL), wird eine 50 °C warme Lösung von [2.2]Paracyclophan-4,15-dicarbaldehyd (**90a**) (400 mg, 1.51 mmol) in MeCN (30 mL) während 30 min getropft. Die hellbraune schwach trübe Lösung wird 71 h unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und weitere 7 d gerührt. Man filtriert und wäscht mit EtOH. Ausbeute: 543 mg (83 %) gelb-orangefarbener amorpher Feststoff, der bis zu einer Temperatur von 400 °C nicht schmilzt.

¹H NMR (400.1 MHz, CF₃COOD, Ref.: TMS):

δ = 3.55–3.61 (m, 8H; 9-H, 9'-H, 10-H, 10'-H); 3.88–3.91 (m, 4H; 1-H, 1'-H, 2-H, 2'-H); 4.24–4.26 (m, 4H; 1-H, 1'-H, 2-H, 2'-H); 7.28–7.32 (m, 12H; 7-H, 7'-H, 8-H, 8'-H, 12-H, 12'-H, 13-H, 13'-H, 24-H, 24'-H, 32-H, 32'-H); 7.65 (ps-d, $^3J_{19-H, 20-H} = ^3J_{23-H, 22-H} = ^3J_{27-H, 28-H} = ^3J_{31-H, 30-H} = 8.1$ Hz, 8H; 19-H, 19'-H, 23-H, 23'-H, 27-H, 27'-H, 31-H, 31'-H oder 20-H, 20'-H, 22-H, 22'-H, 28-H, 28'-H, 30-H, 30'-H); 7.79 (ps-d, $^3J_{20-H, 19-H} = ^3J_{22-H, 23-H} = ^3J_{28-H, 27-H} = ^3J_{30-H, 31-H} = 8.1$ Hz, 8H; 20-H, 20'-H, 22-H, 22'-H, 28-H, 28'-H, 30-H, 30'-H oder 19-H, 19'-H, 23-H, 23'-H, 27-H, 27'-H, 31-H, 31'-H); 8.02 (d, $^4J_{7-H, 5-H} = ^4J_{7'-H, 5'-H} = ^4J_{12-H, 16-H} = ^4J_{12'-H, 16'-H} = 1.7$ Hz, 4H; 5-H, 5'-H, 16-H, 16'-H); 9.49 (s, 4H; 17-H, 17'-H, 25-H, 25'-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CF₃COOD, Ref.: TMS):

δ = 36.1, 36.3 (C-2, C-9, C-2', C-9', C-1, C-10, C-1', C-10'), 122.9 (C-20, C-22, C-28, C-30, C-20', C-22', C-28', C-30'), 129.9 (qC), 131.2 (C-24, C-32, C-24', C-32'), 132.2 (C-19, C-23, C-27, C-31, C-19', C-23', C-27', C-31'), 133.1 (C-5, C-16, C-5', C-16'), 137.3 (qC), 140.4 (C-7, C-12, C-7', C-12'), 143.0 (qC), 147.0 (C-8, C-13, C-8', C-13'), 152.1 (qC), 158.7 (C-17, C-25, C-17', C-25').

Ein Signal von vier äquivalenten quartären Kohlenstoffatomen wurde nicht aufgelöst.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3448 (s), 3424 (s), 3022 (m), 2925 (m), 2893 (m), 2853 (m), 1679 (m), 1670 (m), 1617 (vs), 1585 (vs), 1557 (m), 1506 (m), 1452 (m), 1432 (m), 1416 (m), 1369 (m), 1280 (m), 1261 (m), 1201 (m), 1169 (m), 1164 (m), 1151 (m), 1106 (m), 1086 (m), 962 (s), 941 (m), 865 (m), 833 (s), 727 (m), 636 (m), 557 (m), 523 (m).

UV/Vis (TFA):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 312 (4.369), 444 (4.612).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 879 (9), 878 (20), 877 (37), 876 (55) [M^+], 746 (5), 566 (7), 439 (10), 438 (17), 437 (15), 322 (19), 323 (26), 309 (13), 308 (28), 211 (19), 210 (100), 195 (23).

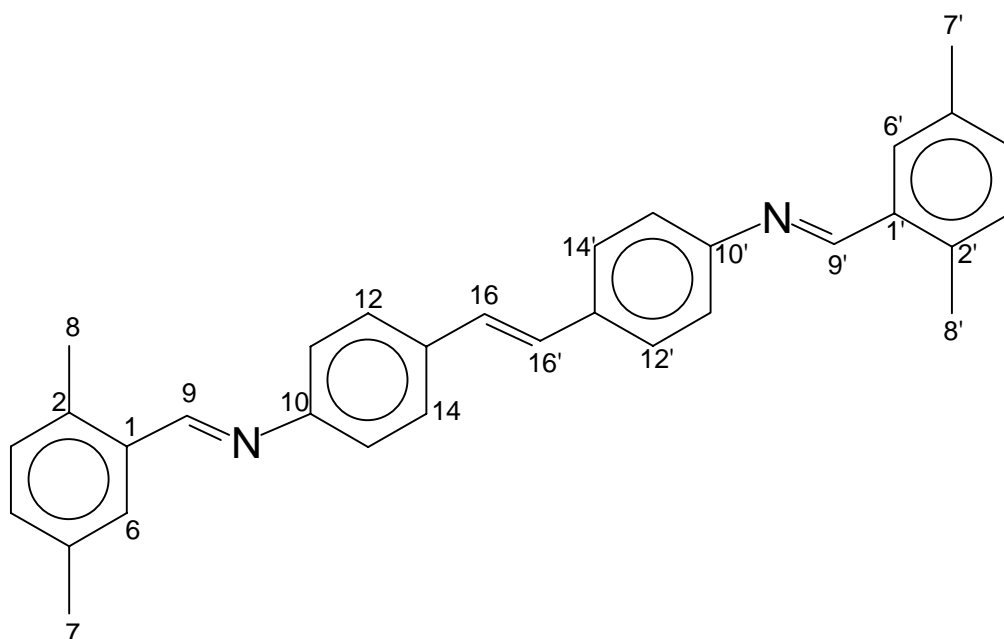
HR-MS:

ber.: 876.419196

gef.: 876.419 ± 2 ppm**Elementaranalyse (C₆₄H₅₂N₄):**

ber.: C 87.64, H 5.97, N 6.39

gef.: C 82.78, H 6.01, N 6.25

6.5.7 N1-[(E)-1-(2,5-Dimethylphenyl)methyliden]-4-[(E)-2-(4-[(E)-1-(2,5-dimethylphenyl)methyliden]amino}phenyl)-1-ethenyl]anilin (125)**125**

Eine Suspension von 2,5-Dimethylbenzaldehyd (**124**) (407 mg, 3.0 mmol) und 4,4'-Diamino-*trans*-stilben (**122**) (320 mg, 1.5 mmol) in abs. MeCN (30 mL) wird bei Raumtemp. unter N₂ 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der feste Rückstand aus CHCl₃ umkristallisiert. Man erhält 518 mg (78 %) eines orangefarbenen amorphen Feststoffs.

Schmp.: 215–217 °C (CHCl₃).

R_f (AloxN; Et₂O) = 0.45

¹H NMR (400.1 MHz, CF₃COOD, Ref.: TMS):

δ = 2.50 (s, 6H; 7-H, 7'-H oder 8-H, 8'-H); 2.78 (s, 6H; 7-H, 7'-H oder 8-H, 8'-H); 7.40 (s, 2H; 16-H, 16'-H); 7.50 (d, $^3J_{3-H, 4-H} = ^3J_{3'-H, 4'-H} = 8.0$ Hz, 2H; 3-H, 3'-H); 7.73 (ps-d, $^3J_{4-H, 3-H} = ^3J_{4'-H, 3'-H} = 8.0$ Hz, 2H; 4-H, 4'-H); 7.79 (d, $^3J_{12-H, 11-H} = ^3J_{14-H, 15-H} = ^3J_{12'-H, 11'-H} = ^3J_{14'-H, 15'-H} = 8.8$ Hz, 4H; 12-H, 14-H, 12'-H, 14'-H); 7.87 (d, $^3J_{11-H, 12-H} = ^3J_{15-H, 14-H} = ^3J_{11'-H, 12'-H} = ^3J_{15'-H, 14'-H} = 8.8$ Hz, 4H; 11-H, 15-H, 11'-H, 15'-H); 8.01 (ps-s, 2H; 6-H, 6'-H); 9.47 (s, 2H; 9-H, 9'-H).

¹H NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.29 (s, 6H; 7-H, 7'-H oder 8-H, 8'-H); 2.45 (s, 6H; 7-H, 7'-H oder 8-H, 8'-H); 7.00–7.08 (m, 4H; 3-H, 4-H, 3'-H, 4'-H); 7.13 (d, $^3J_{12-H, 11-H} = ^3J_{14-H, 15-H} = ^3J_{12'-H, 11'-H} = ^3J_{14'-H, 15'-H} = 8.4$ Hz, 4H; 12-H, 14-H, 12'-H, 14'-H); 7.46 (d, $^3J_{11-H, 12-H} = ^3J_{15-H, 14-H} = ^3J_{11'-H, 12'-H} = ^3J_{15'-H, 14'-H} = 8.4$ Hz, 4H; 11-H, 15-H, 11'-H, 15'-H); 7.83 (ps-s, 2H; 6-H, 6'-H); 8.67 (s, 2H; 9-H, 9'-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CF₃COOD, Ref.: TMS):

δ = 19.2, 21.2 (C-7, C-7', C-8, C-8'); 123.2 (C-12, C-14, C-12', C-14'); 127.1 (qC); 130.3 (C-6, C-6'); 130.9 (C-11, C-15, C-11', C-15'); 131.9 (C-16, C-16'); 135.0 (C-3, C-3'); 137.6 (qC); 141.4 (qC); 143.0 (qC); 143.5 (C-4, C-4'); 146.4 (qC); 164.5 (C-9, C-9').

¹³C NMR (50.3 MHz, CDCl₃):

δ = 18.8, 20.9 (C-7, C-7', C-8, C-8'); 121.4 (C-12, C-14, C-12', C-14'); 127.3 (C-4, C-4'); 127.6 (C-6, C-6'); 127.9 (C-11, C-15, C-11', C-15'); 130.9 (C-16, C-16'); 132.0 (C-3, C-3'); 133.8 (qC); 135.2 (qC); 135.7 (qC); 135.9 (qC); 151.9 (qC); 158.7 (C-9, C-9').

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3452 (m), 3021 (m), 2989 (m), 2917 (m), 2855 (m), 1621 (s), 1587 (s), 1570 (m), 1505 (s), 1494 (s), 1455 (m), 1390 (m), 1377 (m), 1280 (m), 1202 (m), 1158 (m), 1109 (m), 969 (m), 954 (s), 945 (m), 864 (m), 837 (vs), 807 (s), 711 (m), 572 (m), 540 (m), 530 (m), 454 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 234 (4.340), 260 (4.223), 304 (4.356), 376 (4.714).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 444 (8), 443 (30), 442 (100) [M^+], 441 (18), 425 (6), 414 (6), 327 (6), 326 (22), 325 (6), 309 (10), 294 (4), 222 (8), 221 (4), 220 (6), 207 (6), 193 (2), 178 (6), 165 (4), 132 (4), 117 (2), 105 (2), 91 (4).

HR-MS:

ber.: 442.240898

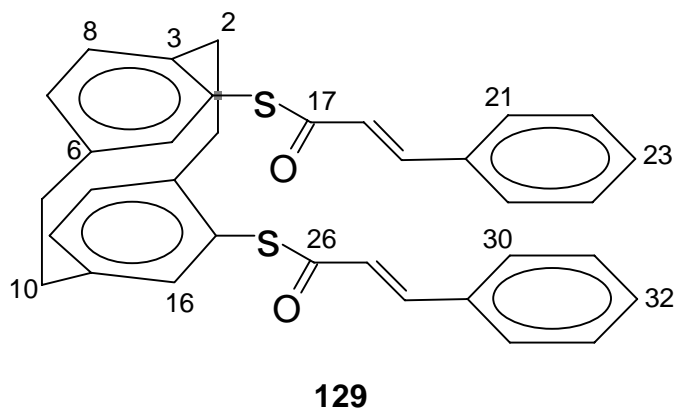
gef.: 442.240 ± 2 ppm

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2$):

ber.: C 86.84, H 6.83, N 6.33

gef.: C 86.90, H 6.90, N 6.50

6.5.8 15-[[*(E)*-3-Phenyl-2-propenoyl]sulfanyl]-4-[2.2]paracyclophanyl(*E*)-3-phenyl-2-propenthioat (**129**)



[2.2]Paracyclophan-4,15-dithiol (**109**) (744 mg, 2.70 mmol) wird unter N₂ in abs. CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und mit Pyridin (451 mg, 5.70 mmol) versetzt. Eine Lösung von *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) (900 mg, 5.4 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (25 mL) wird während 10 min zugetropft. Es wird 1 h im Eisbad sowie anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt, vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Wasser (3 × 20 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Hochvakuum, wird das Rohprodukt aus CHCl₃/EtOH (2 : 7, 90 mL) umkristallisiert. Man erhält 1.09 g (76 %) fahlgelber Mikrokristalle.

Schmp.: 170–177 °C (CHCl₃/EtOH, 2 : 7).

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂) = 0.45

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 3.00–3.14 (m, 6H; 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H); 3.46–3.58 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 6.66–6.72 (m, 6H; 5-H, 7-H, 8-H, 12-H, 13-H, 16-H); 6.76 (d, ³J_{18-H, 19-H} = ³J_{27-H, 28-H} = 15.7 Hz, 2H; 18-H, 27-H); 7.37–7.39 (m, 6H; 22-H, 23-H, 24-H, 31-H, 32-H, 33-H); 7.52–7.54 (m, 4H; 21-H, 25-H, 30-H, 34-H); 7.60 (d, ³J_{19-H, 18-H} = ³J_{28-H, 27-H} = 15.7 Hz, 2H; 19-H, 28-H).

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3):

δ = 33.8 (C-1, C-2); 34.8 (C-9, C-10); 124.1 (C-18, C-27); 128.4 (C-21, C-25, C-30, C-34); 128.5 (qC); 128.9 (C-22, C-24, C-31, C-33); 130.6 (C-23, C-32); 134.1 (C-20, C-29); 134.9, 135.0, 138.0 (C-5, C-16, C-7, C-12, C-8, C-13); 139.9 (qC); 141.0 (C-19, C-28); 143.1 (qC); 187.6 (C-17, C-26).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3549 (m), 3539 (m), 3465 (m), 3458 (m), 3452 (m), 3444 (m), 3436 (m), 3433 (m), 3427 (m), 3421 (m), 3407 (m), 3400 (m), 3389 (m), 3368 (m), 3349 (m), 3342 (m), 3336 (m), 3326 (m), 3318 (m), 3308 (m), 2968 (s), 2930 (s), 2894 (m), 2874 (m), 2855 (m), 1637 (vs), 1599 (m), 1565 (m), 1514 (s), 1481 (vs), 1452 (s), 1421 (s), 1390 (m), 1372 (s), 1326 (s), 1292 (s), 1278 (m), 1245 (m), 1206 (m), 1151 (s), 1113 (m), 1054 (m), 761 (m), 719 (m), 632 (m), 610 (m), 520 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 220 (4.620) sh, 296 (4.682).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 532 (4) [M^+], 504 (3), 457 (3), 456 (8), 455 (2), 373 (12), 372 (3), 328 (2), 270 (2), 237 (7), 147 (3), 132 (9), 131 (100), 103 (22), 91 (4), 77 (6).

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2$):

ber.: C 76.66, H 5.30, S 12.04

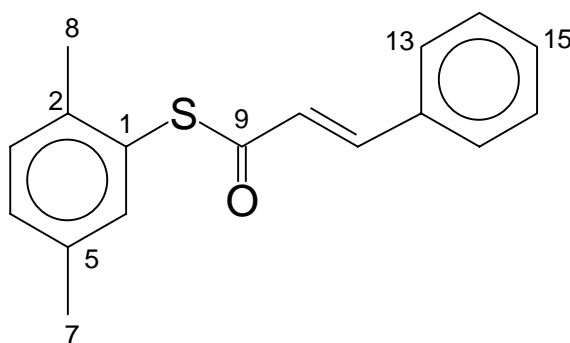
gef.: C 75.89, H 5.26, S 11.76

HR-MS:

ber.: 532.153076

gef.: 532.153 ± 2 ppm

6.5.9 2,5-Dimethylphenyl(*E*)-3-phenyl-2-propenthioat (**131**)



131

Eine Lösung von 2,5-Dimethylthiophenol (**130**) (1.39 g, 10.0 mmol) und Pyridin (0.800 g, 10.1 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (100 mL) wird auf einmal mit einer Lösung von *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) (1.67 g, 10.0 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (10 mL) versetzt. Eine kurz nach Zugabe beobachtete Gelbfärbung der Lösung verschwindet nach einigen min wieder. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit H₂O (20 mL) versetzt. Das Zweiphasengemisch wird 15 min kräftig gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit H₂O gewaschen (2 × 50 mL) und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Hochvakuum, erhält man 2.69 g (100 %) eines schwach gelblichen Feststoffs als Rohprodukt.

Schmp.: 97–99 °C (EtOH), farblose Rauten.

R_f (SiO₂; *n*-Pentan/CH₂Cl₂, 1 : 1) = 0.88

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 2.16 (s, 3H; 7-H); 2.18 (s, 3H; 8-H); 6.64 (d, ³J_{10-H, 11-H} = 15.7 Hz, 1H; 10-H); 6.99 (dd, ³J_{4-H, 3-H} = 7.9 Hz, ⁴J_{4-H, 6-H} = 1.5 Hz, 1H; 4-H); 7.06 (d, ³J_{3-H, 4-H} = 7.9 Hz, 1H; 3-H); 7.12 (d, ⁴J_{6-H, 4-H} = 1.5 Hz, 1H; 6-H); 7.21–7.25 (m, 3H; 14-H, 15-H, 16-H); 7.38–7.40 (m, 2H; 13-H, 17-H); 7.62 (d, ³J_{11-H, 10-H} = 15.7 Hz, 1H; 11-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

δ = 20.3 (C-7); 20.7 (C-8); 124.3 (C-10); 126.6 (qC); 128.4 (C-13, C-17); 129.0 (C-15); 130.5(6) (C-3); 130.6(3) (C-14, C-16); 131.0 (C-4); 134.1 (qC); 136.2 (qC); 136.4 (C-6); 139.1 (qC); 141.2 (C-11); 187.8 (C-9).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3464 (w), 3452 (w), 3016 (m), 2948 (m), 2918 (m), 1675 (vs), 1654 (m), 1612 (vs), 1598 (s), 1574 (s), 1562 (m), 1492 (s), 1448 (s), 1329 (s), 1305 (m), 1277 (m), 1034 (vs), 1021 (vs), 995 (s), 985 (s), 965 (m), 883 (s), 848 (m), 827 (s), 770 (vs), 755 (vs), 694 (s), 579 (s), 562 (s), 508 (s), 486 (m), 452 (m), 439 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 222 (4.274) sh, 228 (4.208) sh, 300 (4.430).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 268 (2) [M^+], 132 (10), 131 (100), 104 (3), 103 (28), 102 (3), 78 (2), 77 (15), 76 (1).

Elementaranalyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}$):

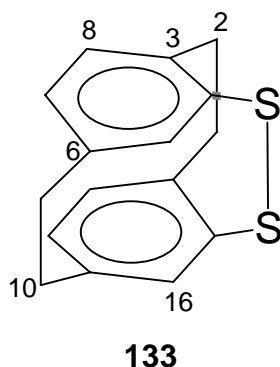
ber.: C 76.08, H 6.01, S 11.94

gef.: C 76.06, H 6.01, S 11.75

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.4, S. 171

6.5.10 1,2-Dithia-[2.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan (133)



In einer Tauchbrennerapparatur (Pyrexglas) wird abs. CH_2Cl_2 (200 mL) mittels Durchleitens eines kräftigen Stroms trockenen Stickstoffs während 15 min von Sauerstoffspuren befreit. Das Dithioat **129** (0.2 g, 0.38 mmol) wird darin gelöst und während 90 min mit dem Licht einer 150 W-Hg-Mitteldrucklampe bestrahlt. Durch Kühlung der Lampe und des Reaktionsgefäßes mit Leitungswasser wird die Temperatur der Lösung während der Bestrahlung konstant bei 35 °C gehalten. Die gelbe Lösung wird im Rotationsverdampfer und Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH_2Cl_2). Man erhält 78 mg (76 %) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs.

Schmp.: 193–195 °C (EtOH), orangefarbene Rauten.

R_f (SiO_2 ; CH_2Cl_2) = 0.82

^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 2.48–2.52 (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 2.98–3.04 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.79–3.83 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 6.37 (d, $^3J_{8\text{-H}, 7\text{-H}} = ^3J_{13\text{-H}, 12\text{-H}} = 7.9$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.47 (d, $^4J_{5\text{-H}, 7\text{-H}} = ^4J_{16\text{-H}, 12\text{-H}} = 1.8$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 6.88 (d, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^4J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8$ Hz, 2H; 7-H, 12-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 33.9 (C-1, C-2); 35.5 (C-9, C-10); 132.9 (qC), 133.5 (C-7, C-12); 134.3 (C-8, C-13); 140.5 (qC); 148.5 (C-5, C-16); 149.3 (qC).

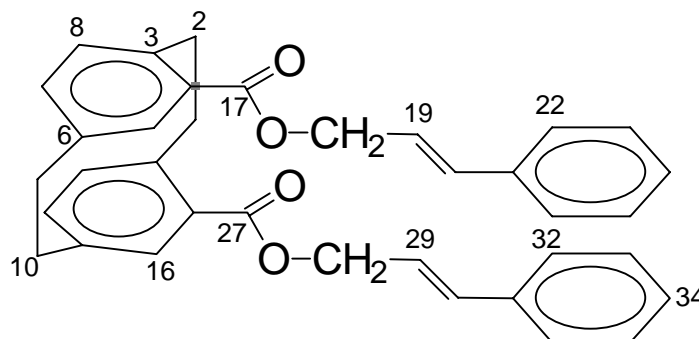
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 270 (100) [M^+], 269 (16), 237 (44), 147 (31), 135 (29) [$\text{M}^+/2$], 134 (13), 91 (31).

HR-MS:

ber.: 270.053694

gef.: 270.053 ± 2 ppm

6.5.11 Bis[(*E*)-3-Phenyl-2-propenyl][2.2]paracyclophan-4,15-dicarboxylat (139a)

139a

4,15-Bis(chlorcarbonyl)-[2.2]paracyclophan (**141**) (663 mg, 1.99 mmol) wird in abs. Dioxan (10 mL) suspendiert und mit einer Lösung von *trans*-Zimtalkohol (**138**) (537 mg, 4.00 mmol) und Triethylamin (0.590 mg, 5.83 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) auf einmal versetzt. Es wird 17 h bei Raumtemp. gerührt und dann 23 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf H_2O (50 mL) gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit CH_2Cl_2 (3×30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H_2O (3×30 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im

Rotationsverdampfer und Hochvakuum werden 1.00 g eines hochviskosen hellbraunen Öls als Rohprodukt erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (20 g) mit CH_2Cl_2 als Elutionsmittel erhält man 450 mg (43 %) eines farblosen Öls.

$R_f(\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.46$

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.02\text{--}3.06$ (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 3.08–3.16 (m, 4H; 9-H, 10-H); 4.22–4.26 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 4.86 (ddd, $^2J_{18a-H, 18b-H} = ^2J_{28a-H, 28b-H} = 12.8$ Hz, $^3J_{18a-H, 19-H} = ^3J_{28a-H, 29-H} = 6.4$ Hz, $^4J_{18a-H, 20-H} = ^3J_{28a-H, 30-H} = 1.5$ Hz, 2H; 18a-H, 28a-H); 4.95 (ddd, $^2J_{18b-H, 18a-H} = ^2J_{28b-H, 28a-H} = 12.8$ Hz, $^3J_{18b-H, 19-H} = ^3J_{28b-H, 29-H} = 6.4$ Hz, $^4J_{18b-H, 20-H} = ^3J_{28b-H, 30-H} = 1.5$ Hz, 2H; 18b-H, 28b-H); 6.44 (dt, $^3J_{19-H, 18a-H} = ^3J_{19-H, 18b-H} = ^3J_{29-H, 28a-H} = ^3J_{29-H, 28b-H} = 6.4$ Hz, $^3J_{19-H, 20-H} = ^3J_{29-H, 30-H} = 15.7$ Hz, 2H; 19-H, 29-H); 6.61 (d, $^3J_{8-H, 7-H} = ^3J_{13-H, 12-H} = 7.9$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.66 (dd, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.9$ Hz, $^4J_{7-H, 5-H} = ^3J_{12-H, 16-H} = 2.0$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.70 (ps-d, $^3J_{20-H, 19-H} = ^3J_{30-H, 29-H} = 15.7$ Hz, 2H; 20-H, 30-H); 7.23 (d, $^4J_{5-H, 7-H} = ^3J_{16-H, 12-H} = 2.0$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 7.25–7.28 (m, 2H; 24-H, 34-H); 7.30–7.34 (m, 4H; 23-H, 25-H, 33-H, 35-H); 7.41–7.44 (m, 4H; 22-H, 26-H, 32-H, 36-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 34.5, 34.6$ (C-1, C-2, C-9, C-10); 65.4 (C-18, C-28); 123.8 (C-19, C-29); 126.6 (C-22, C-26, C-32, C-36); 127.9 (C-24, C-34); 128.5 (C-23, C-25, C-33, C-35); 130.3 (qC); 133.7 (C-20, C-30); 134.1 (C-5, C-16); 135.9 (C-8, C-13); 136.3 (C-7, C-12); 136.4 (qC); 139.4 (qC); 142.5 (qC); 166.6 (C-17, C-27).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3028 (m), 2929 (m), 2854 (w), 1710 (vs), 1658 (m), 1655 (m), 1650 (m), 1638 (m), 1446 (m), 1298 (s), 1266 (vs), 1180 (s), 1138 (m), 1120 (s), 1066 (s), 969 (s), 744 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 248 (4.648), 281 (3.750) sh, 290 (3.601) sh.

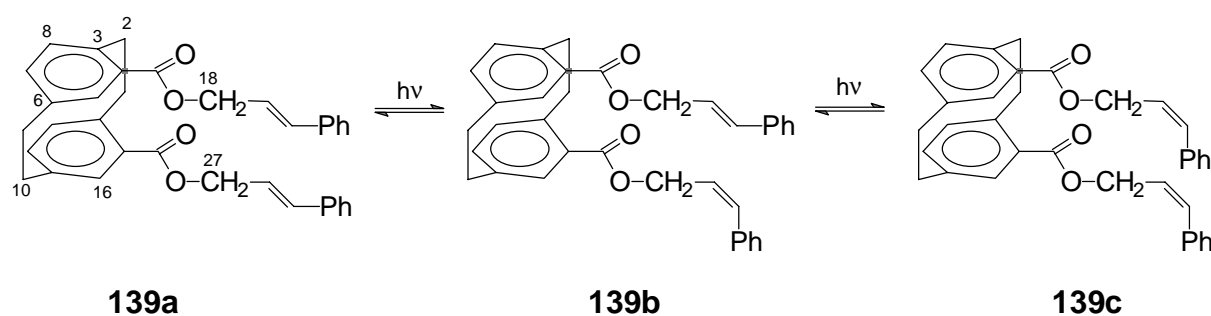
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 528 (2) [M^+], 510 (5), 492 (18), 393 (25), 375 (12), 279 (20), 245 (20), 117 (100)

HR-MS:

ber.: 528.230060

gef.: 528.230 \pm 2 ppm

6.5.12 Bestrahlung des Diesters **139a in Lösung**

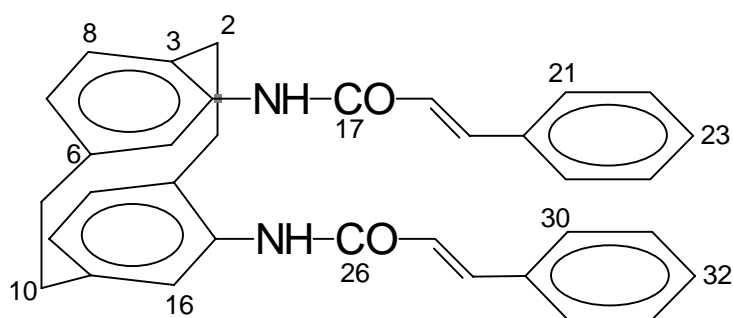
Eine Lösung des Diesters **139a** (16 mg, 30 μ mol) in entgastem CD_2Cl_2 (0.75 mL) (siehe Abschnitt 6.5.1, S. 130) wird in einem NMR-Röhrchen mit dem Licht einer 150 W-Hg-Mitteldrucklampe (Pyrexfilter) bestrahlt. Nach einer Bestrahlungszeit von 6 h enthält die Reaktionslösung laut RP-HPLC-Analyse drei Verbindungen. Aufgrund der ähnlichen Laufeigenschaften an Kieselgel konnte das Reaktionsgemisch chromatographisch nicht in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden.

 1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 2.85–3.39 (m; 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H, **139a–c**); 4.09–4.20 (m; 1s-H, 2s-H, **139a–c**); 4.70–5.09 (m; $COOCH_2$, **139a–c**); 5.96 (dt, $^3J_{CH=CH} = 11.8$ Hz, $^3J_{CH-CH_2} = 6.4$ Hz, 2H; $-CH=CH-Ph$, **139c**); 6.02 (dt, $^3J_{CH=CH} = 11.8$ Hz, $^3J_{CH-CH_2}$

$\text{CH}_2 = 6.4 \text{ Hz}$, 1H; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ der *cis*-Doppelbindung, **139b**); 6.40 (dt, $^3J_{\text{CH}=\text{CH}} = 15.9 \text{ Hz}$, $^3J_{=\text{CH}-\text{CH}_2} = 6.4 \text{ Hz}$, 1H; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ der *trans*-Doppelbindung, **139b**); 6.45 (dt, $^3J_{\text{CH}=\text{CH}} = 15.7 \text{ Hz}$, $^3J_{=\text{CH}-\text{CH}_2} = 6.4 \text{ Hz}$, 2H; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$, **139a**); 6.62–6.73 (m; 7-H, 8-H, 12-H, 13-H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$, **139a–c**); 7.06–7.43 (m; 5-H, 16-H, Ph-H, **139a–c**).

6.5.13 N1-(15-[(*E*)-3-Phenyl-2-propenoyl]amino)-[2.2]paracyclophan-4-yl)-(*E*)-3-phenyl-2-propenamid (**142**)



142

Eine Suspension von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) (310 mg, 1.3 mmol) in abs. Dioxan (30 mL) wird unter N_2 auf einmal mit einer Lösung von *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) (427 mg, 2.6 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) versetzt und die Lösung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Dioxan wird bei 50 °C am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen. Die so erhaltene grünliche Suspension wird über eine Glasfilterfritte abfiltriert, der Niederschlag mit CH_2Cl_2 (50 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält erste 104 mg Produkt in Form eines hellgrauen Feststoffs. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer und Hochvakuum vom CH_2Cl_2 befreit, der Rückstand in heißem EtOH (5 mL) aufgenommen und nach Abkühlen durch Zugabe von *n*-Pentan umgefällt. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum werden weitere 262 mg Produkt erhalten. Der Rückstand aus der Mutterlauge wird in Aceton aufgenommen, auf Kieselgel (0.9 g) aufgezogen und an Kieselgel (10 g) säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH_2Cl_2 / Et_2O , 10 : 1). Danach werden nochmals 150 mg

Produkt isoliert. Insgesamt werden 516 mg (80 %) eines amorphen Feststoffs erhalten. Durch Abdampfen einer gesättigten Lösung in Aceton konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gezüchtet werden.

Schmp.: 142 °C (Zers.) (Aceton), farblose Plättchen.

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂/Et₂O, 1 : 1) = 0.41

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]Aceton):

δ = 2.77–2.88 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 3.00–3.11 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.32–3.43 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 6.50 (dd, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{7\text{-H}, 5\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 16\text{-H}} = 1.8$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.57 (d, $^3J_{8\text{-H}, 7\text{-H}} = ^3J_{13\text{-H}, 12\text{-H}} = 7.9$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.74 (d, $^4J_{5\text{-H}, 7\text{-H}} = ^3J_{16\text{-H}, 12\text{-H}} = 1.8$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 6.85 (d, $^3J_{18\text{-H}, 19\text{-H}} = ^3J_{27\text{-H}, 28\text{-H}} = 15.5$ Hz, 2H; 18-H, 27-H); 7.19–7.22 (m, 4H; 22-H, 24-H, 31-H, 33-H); 7.28–7.33 (m, 2H; 23-H, 32-H); 7.52–7.54 (m, 4H; 21-H, 25-H, 30-H, 34-H); 7.81 (d, $^3J_{19\text{-H}, 18\text{-H}} = ^3J_{28\text{-H}, 27\text{-H}} = 15.5$ Hz, 2H; 19-H, 28-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]Aceton):

δ = 32.1 (C-1, C-2); 34.7 (C-9, C-10); 120.7 (C-18, C-27); 127.0 (C-5, C-16); 128.1 (qC); 128.7 (C-7, C-12); 129.8, 130.8 (C-21, C-22, C-24, C-25, C-30, C-31, C-33, C-34); 133.2 (C-23, C-32); 134.4 (C-8, C-13); 134.7 (qC); 135.5 (qC); 139.9 (qC); 142.4 (C-19, C-28); 164.9 (C-17, C-26).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3433 (m), 3423 (m), 3239 (s), 3059 (m), 3028 (m), 3006 (m), 2972 (m), 2956 (m), 2929 (s), 2853 (m), 1670 (vs), 1658 (vs), 1628 (vs), 1612 (vs), 1600 (s), 1577 (m), 1564 (s), 1535 (vs), 1490 (s), 1448 (s), 1439 (m), 1417 (s), 1340 (vs), 1284 (m), 1277 (m), 1263 (m), 1205 (s), 1197 (s), 1165 (m), 989 (m), 981 (m), 969 (m), 889 (m), 862 (m), 792 (m), 758 (s), 740 (m), 731 (m), 715 (s), 695 (m), 680 (s), 561 (m), 493 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 220 (4.630) sh, 276 (4.655), 300 (4.513) sh.

UV/Vis (MeOH):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 208 (4.674), 220 (4.624), 280 (4.678), 290 (4.651) sh.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 500 (5), 499 (25), 498 (63) [M^+], 469 (8), 408 (9), 407 (32), 368 (20), 367 (24), 251 (8), 249 (19), 248 (35), 221 (8), 220 (18), 159 (4), 158 (16), 145 (13), 130 (11), 131 (100), 120 (14), 119 (17), 103 (48), 91 (22), 77 (15).

Elementaranalyse (C₃₄H₃₀N₂O₂):

ber.: C 81.90, H 6.06, N 5.62

gef.: C 81.95, H 6.08, N 5.49

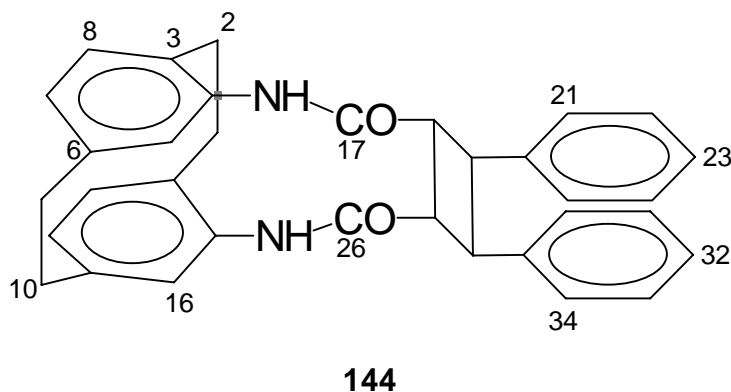
Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.5, S.173

6.5.14 Bestrahlung von Verbindung 142 im Feststoff

Eine fein pulverisierte Probe des Bis-Zimtsäureamids **142** (9.0 mg, 18 μ mol) wird zwischen zwei Objektträgern aus Pyrexglas verteilt und in einem mit N₂ gefluteten Tauchbrennerreaktor mit dem Licht einer 150 W Hg-Mitteldrucklampe bestrahlt (Bestrahlungszeit: 7 d). Der so behandelte Feststoff wurde nach Analyse des ¹H- bzw. ¹³C NMR-Spektrums bzw. IR-Spektrums (KBr-Preßling) als Ausgangsmaterial identifiziert.

6.5.15 *N1,N2*-([2.2]Paracyclophan-4,15-diyl)-3,4-diphenyl-1,2-cyclobutanedicarboxamid (**144**)



In einem Tauchbrennerreaktor wird abs. Aceton (200 mL) mittels Durchleitens eines kräftigen Stroms trockenen Stickstoffs während 15 min von Sauerstoff befreit. Unter N_2 wird darin das Bis-Zimtsäureamid **142** (0.45 g, 0.9 mmol) gelöst und dann mit einer 150 W-Hg-Mitteldrucklampe durch Pyrexglas 7 h lang bestrahlt. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, das Rohprodukt auf Kieselgel (2.0 g) aufgezogen und an Kieselgel (30.0 g) säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH_2Cl_2/Et_2O , 10 : 1). Man erhält 0.34 g (76 %) eines farblosen amorphen Feststoffs. Eine elementaranalysenreine Probe wurde erhalten durch Umkristallisation dieses Materials aus MeOH/Methylisobutylketon (9 : 1).

Schmp.: 230 °C (Zers.).

R_f (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Et_2O , 1 : 1) = 0.70

1H NMR (400.1 MHz, $[D_6]Aceton$):

δ = 2.95–3.07 (m, 6H; 1*a*-H, 2*a*-H, 9-H, 10-H); 3.68–3.72 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 4.36–4.38 (m, 2H; 18-H, 27-H); 4.66–4.67 (m, 2H; 19-H, 28-H); 6.34 (dd, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.8$ Hz, $^4J_{7-H, 5-H} = ^3J_{12-H, 16-H} = 1.8$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.48 (d, $^3J_{8-H, 7-H} = ^3J_{13-H, 12-H} = 7.8$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.98–7.12 (m, 10H; 21-H, 22-H, 23-H, 24-H, 25-H, 30-H, 31-H, 32-H, 33-H, 34-H); 7.86 (d, $^4J_{5-H, 7-H} = ^3J_{16-H, 12-H} = 1.8$ Hz, 2H; 5-H, 16-H); 8.18 (br s, 2H; NH).

¹H NMR (400.1 MHz, [D₄]Methanol):

δ = 2.95–3.00 (m, 2H; 1*a*-H, 2*a*-H); 3.01–3.06 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.59–3.63 (m, 2H; 1*s*-H, 2*s*-H); 4.32–4.33 (m, 2H; 18-H, 27-H); 4.62–4.63 (m, 2H; 19-H, 28-H); 6.37 (dd, $^3J_{7-H, 8-H} = ^3J_{12-H, 13-H} = 7.8$ Hz, $^4J_{7-H, 5-H} = ^3J_{12-H, 16-H} = 1.8$ Hz, 2H; 7-H, 12-H); 6.50 (d, $^3J_{8-H, 7-H} = ^3J_{13-H, 12-H} = 7.8$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 7.00–7.13 (m, 10H; 21-H, 22-H, 23-H, 24-H, 25-H, 30-H, 31-H, 32-H, 33-H, 34-H); 7.72 (d, $^4J_{5-H, 7-H} = ^3J_{16-H, 12-H} = 1.8$ Hz, 2H; 5-H, 16-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]Aceton):

δ = 30.4 (C-1, C-2); 36.0 (C-9, C-10); 42.6 (C-18, C-27); 47.9 (C-19, C-28); 123.3 (C-5, C-16); 126.4 (qC); 126.5 (C-23, C-32); 128.6, 128.9 (C-21, C-22, C-24, C-25, C-30, C-31, C-33, C-34); 129.0 (C-7, C-12); 135.7 (C-8, C-13); 139.6 (qC); 141.5 (qC); 141.9 (qC); 170.3 (C-17, C-26).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₄]Methanol):

δ = 30.8 (C-1, C-2); 36.3 (C-9, C-10); 43.2 (C-18, C-27); 49.3 (C-19, C-28); 124.0 (C-5, C-16); 127.0 (C-23, C-32); 127.6 (qC); 128.9, 129.3 (C-21, C-22, C-24, C-25, C-30, C-31, C-33, C-34); 129.8 (C-7, C-12); 136.0 (C-8, C-13); 139.5 (qC); 141.4 (qC); 143.3 (qC); 172.1 (C-17, C-26).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3400 (s), 3348 (s), 3085 (m), 3058 (m), 3027 (m), 2930 (m), 2894 (m), 2873 (m), 2853 (m), 1693 (s), 1648 (s), 1602 (m), 1573 (vs), 1530 (vs), 1496 (s), 1480 (m), 1473 (m), 1455 (s), 1420 (vs), 1385 (m), 1363 (m), 1334 (m), 1321 (m), 1303 (m), 1290 (s), 1262 (m), 1238 (m), 1199 (m), 1190 (m), 1155 (m), 1114 (m), 1103 (m), 747 (m), 733 (m), 722 (m), 698 (s), 651 (m), 620 (m), 599 (m), 568 (m), 543 (m), 479 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 250 (4.328), 258 (4.299) sh.

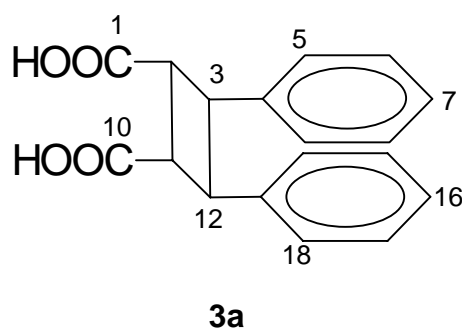
MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 500 (3), 499 (21), 498 (55) [M^+], 482 (22), 480 (58), 479 (11), 349 (12), 350 (20), 318 (15), 300 (23), 271 (5), 258 (7), 245 (8), 232 (13), 219 (6), 205 (14), 178 (9), 144 (9), 131 (34), 121 (19), 119 (100), 103 (37), 91 (21), 77 (22).

Elementaranalyse ($C_{34}H_{30}N_2O_2$):

ber.: C 81.90, H 6.06, N 5.62

gef.: C 81.72, H 6.03, N 5.57

6.5.16 3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutandicarbonsäure (β -Truxinsäure) (3a)

Das Photoprodukt **144** (0.12 g, 0.24 mmol) wird in konz. HCl (10 mL) suspendiert und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, in H_2O gegossen (10 mL) und vom Feststoff abfiltriert. Dieser wird im Exsikkator über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 70 mg (98 %) eines farblosen amorphen Feststoffs, der aufgrund seiner spektroskopischen Daten als β -Truxinsäure (**3a**) identifiziert wurde.

Das Filtrat wird durch vorsichtige Zugabe von KOH basisch gemacht und vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknen im Exsikkator über P_2O_5 im Hochvakuum erhält man 55 mg (97 %) eines hellbraunen amorphen Feststoffs, der als [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) identifiziert wurde (siehe Abschnitt 6.4.13, S. 121).

Schmp.: 209–212 °C (Lit.: 210 °C^[101]).

^1H NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

δ = 3.79–3.80 (m, 2H; 2-H, 11-H); 4.19–4.21 (m, 2H; 3-H, 12-H); 6.95–7.10 (m, 10H; 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 18-H); 12.40 (br s, 2H; COOH).

 ^{13}C NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$):

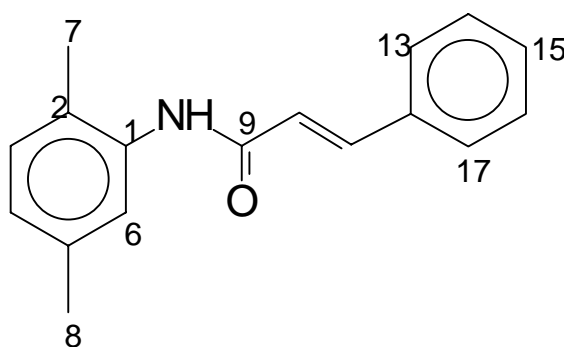
δ = 42.6 (C-2, C-11); 44.5 (C-3, C-12); 125.9 (C-7, C-16); 127.7 (C-5, C-9, C-14, C-18); 127.9 (C-6, C-8, C-15, C-17); 139.3 (C-4, C-13); 174.0 (C-1, C-10)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3433 (m), 3080 (m), 3065 (m), 3047 (m), 3031 (m), 2937 (m), 1704 (vs), 1655 (w), 1649 (w), 1604 (w), 1499 (w), 1436 (w), 1415 (m), 1281 (m), 1256 (m), 1234 (m), 1179 (w), 1160 (w), 771 (w)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 278 (9) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 264 (21), 250 (65), 205 (34), 179 (21), 178 (15), 162 (96), 148 (100) [$\text{M}^+/2$], 147 (80), 131 (64), 120 (20), 103 (24), 91 (25), 77 (12).

6.5.17 *N*1-(2,5-Dimethylphenyl)-(E)-3-phenyl-2-propenamid (143)**143**

Zu einer Lösung von *trans*-Zimtsäurechlorid (**128**) (1.67 g, 10.0 mmol) in abs. Dioxan (20 mL) wird unter N_2 2,5-Dimethylanilin (**115**) (1.21 g, 10.0 mmol) gelöst in abs. Dioxan (5 mL) schnell zugetropft. An der Eintropfstelle wird schwache Gelbfärbung

beobachtet, die sofort wieder verschwindet. Etwa 1 min nach Zugabe fällt aus der klaren Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Die Suspension wird 30 min bei Raumtemp. gerührt, auf H₂O (100 mL) gegossen und über eine Glasfilterfritte abfiltriert. Der Niederschlag wird mit H₂O (100 mL) gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Es werden 1.64 g (65 %) eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs erhalten.

Schmp.: 183–184 °C (Lit.: 185 °C^[102]).

R_f (SiO₂; CH₂Cl₂) = 0.19

R_f (SiO₂; Et₂O) = 0.84

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]Aceton):

δ = 2.25 (s, 3H; 7-H); 2.28 (s, 3H; 8-H); 6.52 (d, ³J_{10-H, 11-H} = 16.1 Hz, 1H; 10-H); 6.88 (ps-d, ³J_{4-H, 3-H} = 7.6 Hz, 1H; 4-H); 7.08 (d, ³J_{3-H, 4-H} = 7.6 Hz, 1H; 3-H); 7.38–7.69 (m, 7H; 6-H, 11-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H); 8.64 (br s, 1H; NH).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]Aceton):

δ = 17.7 (C-7); 21.1 (C-8); 119.3 (C-10); 128.6, 129.0, 129.7, 130.4, 131.0, 141.4, 145.4 (C-3, C-4, C-6, C-11, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17); 135.4, 136.1, 136.4 137.6 (qC); 167.7 (C-9).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3448 (m), 3444 (m), 3442 (m), 3425 (m), 3252 (s), 3055 (m), 3026 (m), 2922 (m), 1659 (vs), 1625 (vs), 1579 (s), 1542 (s), 1501 (vs), 1449 (s), 1419 (m), 1401 (m), 1390 (m), 1343 (vs), 1297 (m), 1286 (m), 1262 (m), 1206 (s), 1158 (m), 991 (s), 981 (s), 870 (m), 807 (m), 797 (m), 767 (s), 733 (m), 714 (m), 706 (m), 682 (s), 555 (m).

UV/Vis (MeCN):

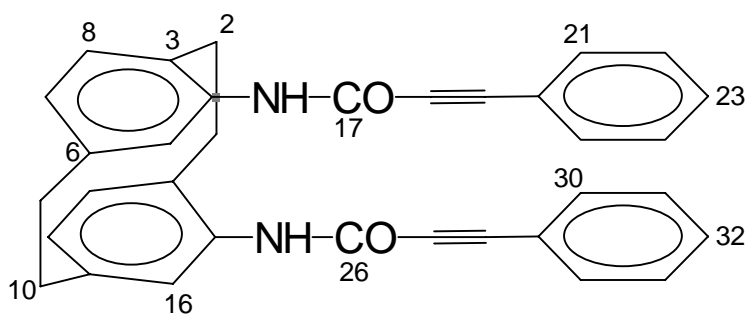
λ_{max} [nm] (lg ε) = 218 (4.350) sh, 278 (4.408), 298 (4.272) sh.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 252 (10), 251 (51) [M^+], 160 (10), 132 (9), 131 (100), 121 (69), 103 (35), 77 (16).

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.6, S. 178

6.6 Andere Anbindungsmöglichkeiten**6.6.1 *N*1-(15-[[3-Phenyl-2-propinoyl]amino]-[2.2]paracyclophan-4-yl)-3-phenyl-2-propinamid (146)****146**

[2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) (0.2 g, 0.84 mmol) wird in abs. 1,4-Dioxan (5 mL) mittels Ultraschall fein suspendiert und in einem Eis-Wasserbad auf 15 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von Phenylpropionylsäurechlorid (**145**) (0.28 g, 1.7 mmol) in abs. 1,4-Dioxan (5 mL) während 5 min zugetropft. Das Kältebad wird entfernt, 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt (Wasserbad 30 °C). Der feste braune Rückstand wird in CH_2Cl_2 /Aceton (3 : 1, 30 mL) aufgenommen, mit H_2O (2 x 5 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Hochvakuum erhält man 0.37 g (89 %) Rohprodukt in Form eines hellbraunen amorphen Feststoffs.

Schmp.: 80 °C (Zers.).

^1H NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$):

δ = 2.88–2.92 (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 2.99–3.10 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.38–3.43 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 6.55 (ps-d, $^3J_{7\text{-H}, 8\text{-H}} = ^3J_{12\text{-H}, 13\text{-H}} = 7.8$ Hz 2H; 7-H, 12-H); 6.62–6.64 (m, 4H; 5-H, 8-H, 13-H, 16-H); 7.27–7.31 (m, 4H; 22-H, 24-H, 31-H, 33-H); 7.40–7.44 (m, 2H; 23-H, 33-H); 7.46–7.48 (m, 4H; 21-H, 25-H, 30-H, 34-H).

 ^{13}C NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$):

δ = 32.8 (C-1, C-2); 35.2 (C-9, C-10); 84.7 (C-18, C-27); 85.5 (C-19, C-28); 121.1 (qC); 127.1 (C-5, C-16); 127.2 (qC); 129.5 (C-22, C-24, C-31, C-33); 131.0 (C-23, C-32); 131.8 (C-7, C-12); 133.3 (C-21, C-25, C-30, C-34); 134.5 (qC); 136.3 (C-8, C-13); 140.7(qC).

Der Carbonylkohlenstoff wurde nicht aufgelöst.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3430 (vs), 2929 (vs), 2856 (vs), 2562 (s), 2212 (m), 1635 (s), 1630 (s), 1597 (s), 1569 (s), 1561 (s), 1530 (s), 1492 (s), 1454 (m), 1444 (m), 1419 (m), 1301 (m), 1255 (m), 1198 (m), 1120 (m), 1107 (m), 879 (m), 759 (m), 712 (s), 689 (m), 602 (m), 580 (m), 558 (m), 533 (m), 514 (m), 497 (m), 458 (m), 439 (m), 427 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 222 (4.308) sh, 252 (4.001) sh.

UV/Vis (MeOH):

λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 206 (4.622), 228 (4.290) sh, 254 (3.984) sh.

MS (EI, 70 eV):

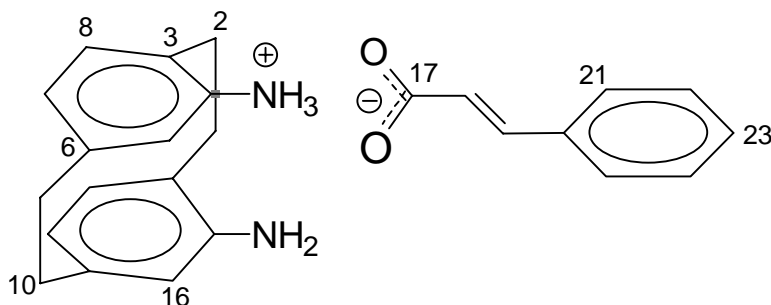
m/z (%): 496 (1), 495 (5), 494 (9) $[\text{M}^+]$, 493 (4), 438 (4), 367 (14), 366 (38), 365 (16), 260 (14), 227 (15), 226 (58), 225 (35), 224 (10), 219 (40), 206 (18), 145 (40), 129 (50), 119 (100), 91 (16).

HR-MS:

ber.: 494.199428

gef.: 494.199 ± 2 ppm

6.6.2 15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-(*E*)-3-phenyl-2-propenoat (155)



155

Eine heiße Lösung von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) (150 mg, 0.63 mmol) in MeCN (10 mL) wird mit einer Lösung von *trans*-Zimtsäure (**154a**) (187 mg, 1.26 mmol) in MeCN (5 mL) versetzt. Es wird kurz aufgekocht und in einem N₂-Strom unter Lichtausschluß auf Raumtemp. abgekühlt. Nach Filtration werden 241 mg (99 %) hellgraue Einkristalle erhalten.

Schmp.: 206 °C (Zers.).

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 2.64–2.68 (m, 2H; 1a-H, 2a-H); 2.72–2.82 (m, 4H; 9-H, 10-H); 3.31–3.35 (m, 2H; 1s-H, 2s-H); 5.79–5.82 (m, 4H; 5-H, 7-H, 12-H, 16-H); 6.14 (d, $^3J_{8-H, 7-H} = ^3J_{13-H, 12-H} = 7.4$ Hz, 2H; 8-H, 13-H); 6.52 (d, $^3J_{18-H, 19-H} = 16.0$ Hz, 1H; 18-H); 7.40–7.41 (m, 3H; 22-H, 23-H, 24-H); 7.59 (d, $^3J_{19-H, 18-H} = 16.0$ Hz, 1H; 19-H); 7.66–7.68 (m, 2H; 21-H, 25-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 29.8 (C-1, C-2); 35.0 (C-9, C-10); 119.4 (C-18); 121.7 (C-7, C-12); 123.1 (C-3, C-14); 123.4 (C-5, C-16); 128.4, 129.1, 130.4 (C-21, C-25, C-22, C-24, C-23); 134.4 (C-20); 134.6 (C-8, C-13); 139.5 (C-6, C-11); 144.1 (C-19); 147.6 (C-4, C-15); 167.7 (C-17).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3483 (m), 3458 (s), 3399 (m), 3389 (m), 3351 (m), 3246 (m), 3055 (m), 3043 (m), 3024 (m), 3014 (m), 2949 (s), 2921 (s), 2888 (s), 2878 (s), 2856 (s), 2847 (s), 2711 (m), 2643 (m), 2620 (m), 1645 (s), 1636 (s), 1603 (s), 1577 (m), 1566 (s), 1555 (s), 1517 (vs), 1498 (s), 1458 (m), 1450 (s), 1434 (s), 1427 (m), 1380 (vs), 1292 (m), 1248 (m), 1241 (m), 1170 (m), 1114 (m), 998 (m), 969 (m), 879 (m), 776 (s), 728 (m), 171 (m), 688 (m), 585 (m), 489 (m), 436 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 220 (4.584) sh, 270 (4.385), 308 (3.544) sh.

MS (FAB, NBA, pos.):

m/z (%): 240 (2), 239 (12) [M^+ des Ammonium-Kations], 238 (17) 237 (3), 193 (6), 154 (14), 153 (63) [M^+ NBA], 152 (9), 137 (13), 136 (43), 124 (7), 120 (14), 119 (29), 108 (22), 107 (65), 106 (34), 105 (23), 91 (9), 90 (11), 89 (58), 79 (16), 78 (33), 77 (100), 76 (16), 75 (14), 74 (16), 63 (22), 55 (14), 51 (34), 50 (34).

MS (FAB, NBA, neg.):

m/z (%): 153 (100) [M^- NBA], 152 (8), 147 (18) [M^- des Carboxylat-Anions], 46 (18).

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$):

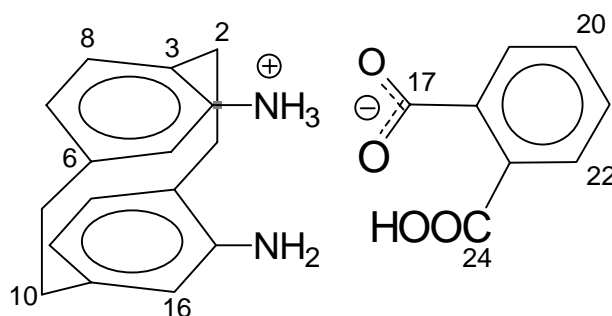
ber.: C 77.69, H 6.78, N 7.25

gef.: C 77.99, H 6.81, N 7.19

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.7, S. 180

6.6.3 15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-2-carboxybenzoat (**157**)



157

Eine heiße Lösung von [2.2]Paracyclophan-4,15-diamin (**20**) (100 mg, 0.42 mmol) in MeCN (6 mL) wird mit einer Lösung von Phthalsäure (**156**) (70 mg, 0.42 mmol) in heißem EtOH (2 mL) versetzt. Es wird im N₂-Strom unter Lichtausschluß auf Raumtemp. abgekühlt. Nach Filtration werden 157 mg (92 %) hellgraue Einkristalle erhalten.

Schmp.: 198 °C.

¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 2.75–2.90 (m, 6H; 1_a-H, 2_a-H, 9-H, 10-H); 3.34–3.43 (m, 2H; 1_s-H, 2_s-H); 6.02–6.06 (m, 4H; 5-H, 7-H, 12-H, 16-H); 6.29 (d, ³J_{8-H, 7-H} = ³J_{13-H, 12-H} = 8.2 Hz, 2H; 8-H, 13-H); 7.49–7.58 (m, 2H; 19-H, 22-H); 7.90–7.96 (m, 2H; 20-H, 21-H); 8.46 (br s, COOH).

¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO):

δ = 29.8 (C-1, C-2); 34.8 (C-9, C-10); 119.6, 123.3, 126.3, 126.2, 134.9 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16, C-19, C-20, C-21, C-22); 130.7 (qC); 134.1 (qC); 140.2 (qC); 143.3 (qC); 168.5 (C-17, C-18).

Das Kohlenstoffatom C-24 wurde nicht aufgelöst.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3442 (m), 3348 (s), 3337 (s), 3204 (m), 3030 (m), 3016 (m), 2963 (s), 2938 (s), 2925 (s), 2894 (m), 2875 (s), 2859 (m), 2634 (m), 2628 (m), 2063 (m), 2048 (m), 1580 (vs), 1558 (vs), 1500 (s), 1456 (vs), 1449 (vs), 1423 (vs), 1376 (vs), 1169 (s), 1153 (s), 1072 (m), 1005 (s), 996 (s), 973 (s), 961 (s), 933 (m), 884 (m), 851 (m), 777 (s), 744 (s), 736 (s), 723 (m), 716 (m), 576 (s), 558 (m), 517 (m), 468 (m).

UV/Vis (MeCN):

λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 202 (4.768), 228 (4.337) sh.

MS (FAB, NBA, pos.):

m/z (%): 399 (8), 372 (8), 308 (9), 240 (20), 239 (100) [M⁺ des Ammonium-Kations], 238 (66), 189 (12), 173 (14), 154 (16), 153 (16) [M⁺ NBA], 149 (22), 139 (11), 138 (19), 137 (54), 136 (11), 122 (16), 121 (15), 120 (30), 119 (54), 110 (21), 109 (32), 108 (16), 107 (19), 105 (12), 98 (31), 96 (16), 95 (24), 94 (24), 83 (19), 81 (25), 80 (18), 79 (30), 71 (15), 69 (34), 68 (20), 56 (25), 55 (41), 42 (23), 41 (26).

MS (FAB, NBA, neg.):

m/z (%): 353 (17), 318 (18), 306 (22), 305 (21), 199 (15), 166 (14), 165 (100) [M⁻ des Phthalat-Monoanions], 153 (50) [M⁻ NBA], 151 (22), 46 (11).

Elementaranalyse (C₂₄H₂₄N₂O₄):

ber.: C 71.27, H 5.98, N 6.93

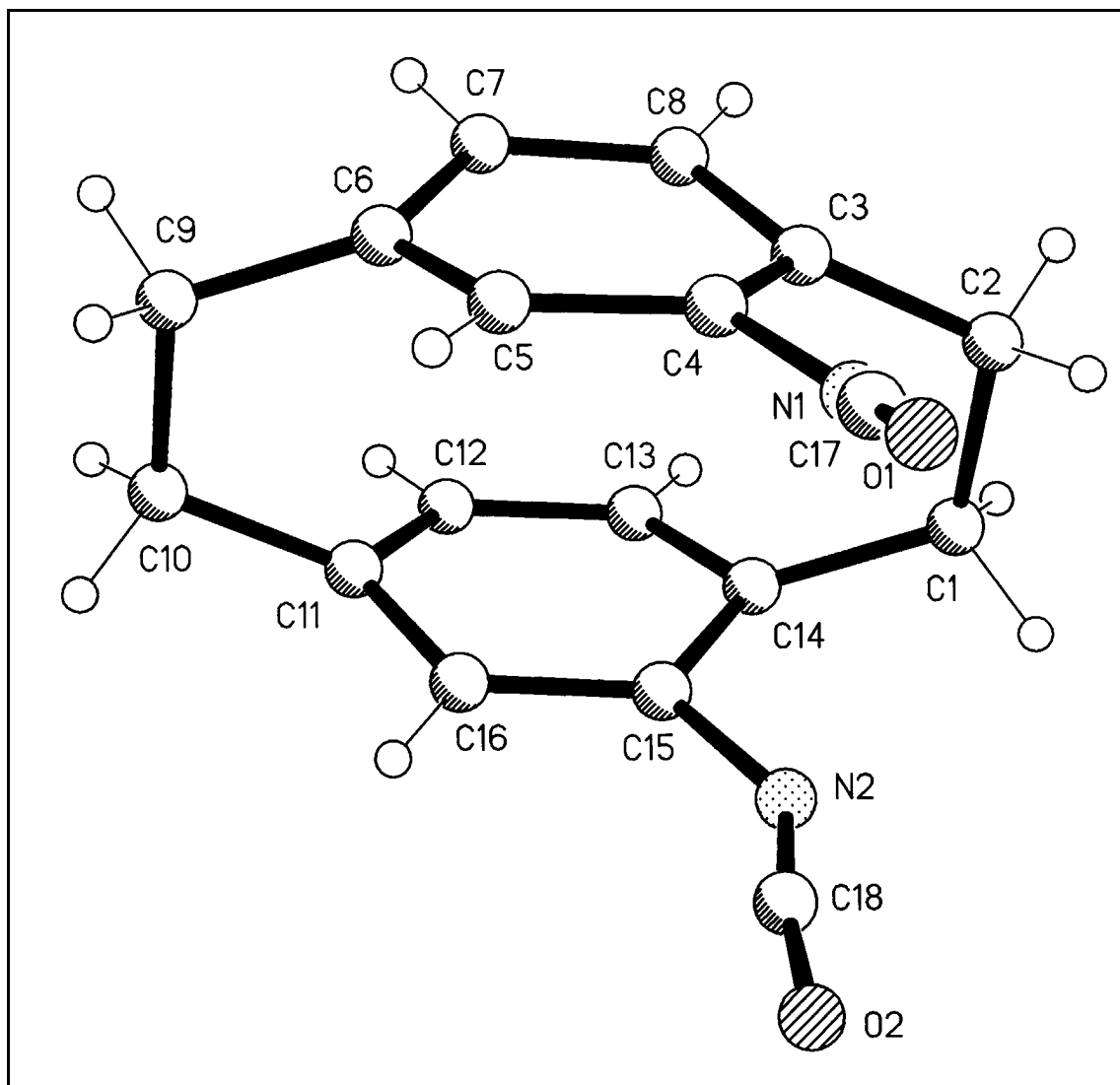
gef.: C 71.23, H 5.99, N 6.81

Röntgenstrukturanalyse:

Siehe Abschnitt 7.8, S.183

7 Röntgenstrukturanalytische Daten

7.1 [2.2]Paracyclophan-4,15-diisocyanat (62)



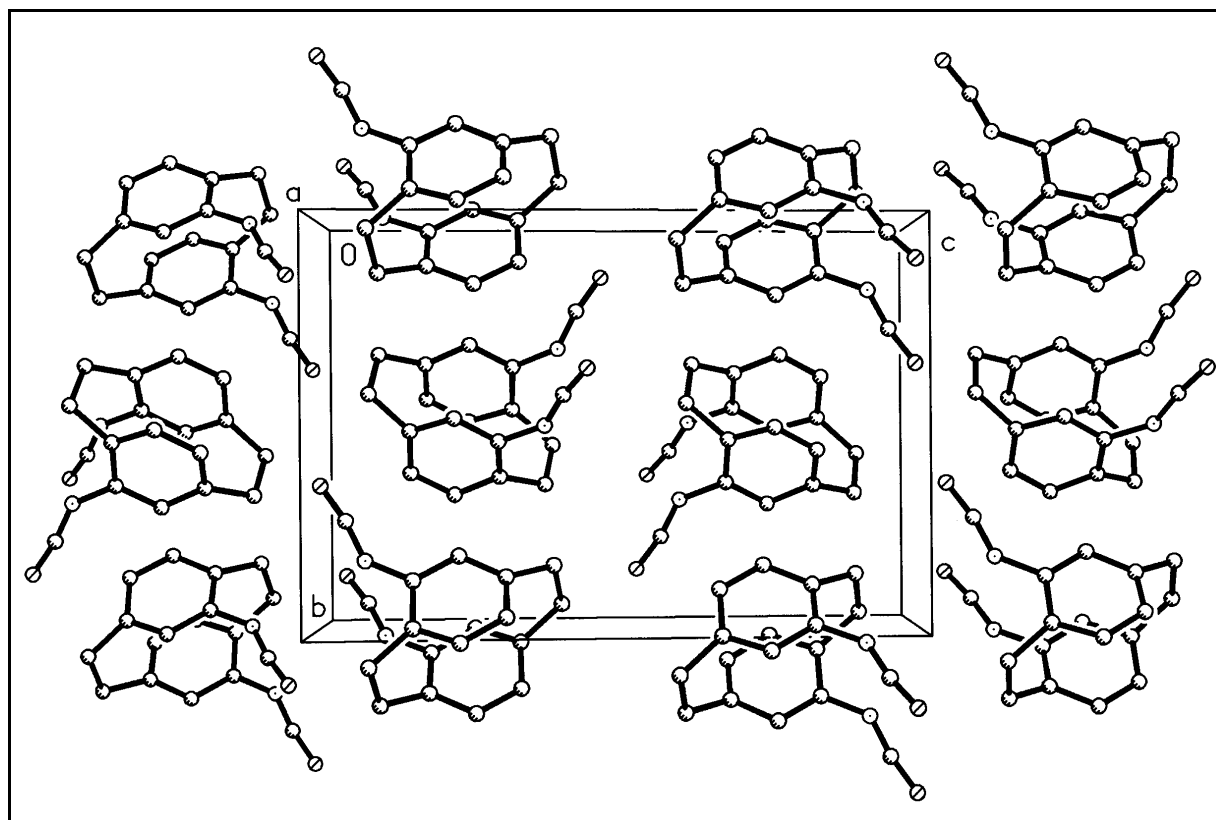
Bindungslängen [pm]

O(1)-C(17)	116.9(5)	O(2)-C(18)	114.5(5)
N(1)-C(17)	118.4 (5)	N(1)-C(4)	141.5 (5)
N(2)-C(18)	119.6(5)	N(2)-C(15)	140.6(4)
C(1)-C(14)	149.9(5)	C(1)-C(2)	158.2(6)
C(2)-C(3)	151.4 (5)	C(3)-C(8)	138.6 (5)
C(3)-C(4)	139.4 (5)	C(4)-C(5)	138.9 (5)
C(5)-C(6)	138.8 (5)	C(6)-C(7)	139.2 (5)

C(6)-C(9)	150.6 (5)	C(7)-C(8)	137.8 (5)
C(9)-C(10)	158.7(5)	C(10)-C(11)	150.0(5)
C(11)-C(12)	138.8(5)	C(11)-C(16)	138.9(5)
C(12)-C(13)	138.0(5)	C(13)-C(14)	138.9(5)
C(14)-C(15)	140.2 (5)	C(15)-C(16)	138.5 (5)

Bindungswinkel [°]

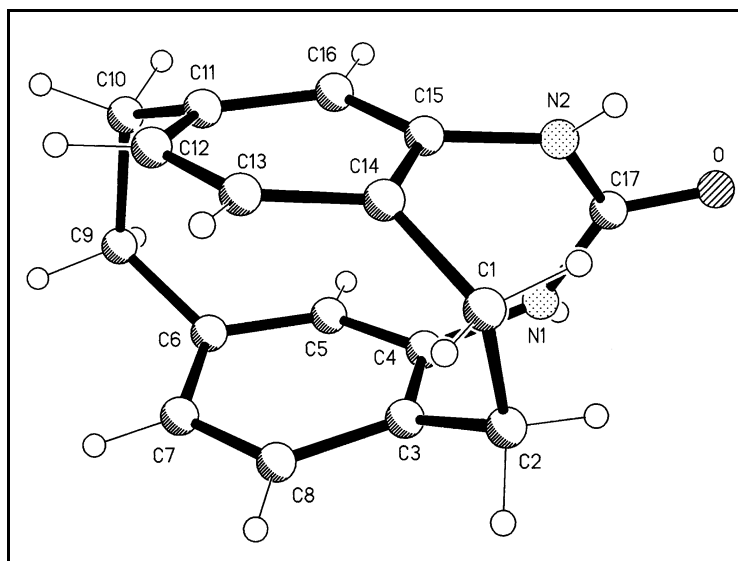
C(17)-N(1)-C(4)	139.0(4)	C(18)-N(2)-C(15)	142.4(4)
C(14)-C(1)-C(2)	113.5(3)	C(3)-C(2)-C(1)	112.5(3)
C(8)-C(3)-C(4)	115.9(4)	C(8)-C(3)-C(2)	120.8(4)
C(4)-C(3)-C(2)	122.2(4)	C(5)-C(4)-C(3)	121.3(3)
C(5)-C(4)-N(1)	119.8(3)	C(3)-C(4)-N(1)	118.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(3)	C(5)-C(6)-C(7)	117.4(3)
C(5)-C(6)-C(9)	121.6(3)	C(7)-C(6)-C(9)	119.9(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.2(4)	C(7)-C(8)-C(3)	121.8(4)
C(6)-C(9)-C(10)	112.6(3)	C(11)-C(10)-C(9)	112.9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	117.1(3)	C(12)-C(11)-C(10)	122.6(3)
C(16)-C(11)-C(10)	118.9(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.8(3)	C(13)-C(14)-C(15)	115.5(3)
C(13)-C(14)-C(1)	122.3(3)	C(15)-C(14)-C(1)	120.6(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.7(3)	C(16)-C(15)-N(2)	120.5(3)
C(14)-C(15)-N(2)	117.5(3)	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(3)
O(1)-C(17)-N(1)	170.6(5)	O(2)-C(18)-N(2)	171.5(4)



Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe: $P2_1/n$

Einheitszelle:	$a = 736.9(2) \text{ pm}$	$\alpha =$	90°
	$b = 1133.1(3) \text{ pm}$	$\beta =$	$94.36(3)^\circ$
	$c = 1657.0(4) \text{ pm}$	$\gamma =$	90°

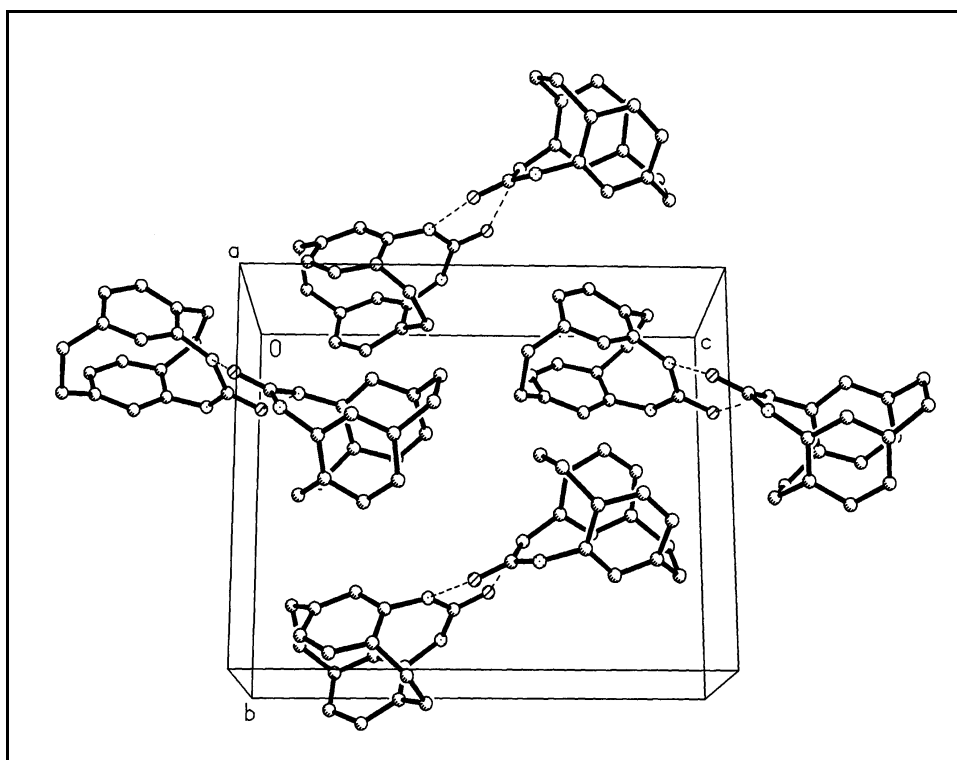
7.2 1,3-Diaza-[3.2.2](1,2,5)(1,2,5)cyclophan-2-on (72)**Bindungslängen [pm]**

O-C(17)	125.0(2)	N(1)-C(17)	137.0(3)
N(1)-C(4)	143.4(3)	N(2)-C(17)	136.2(3)
N(2)-C(15)	143.4(2)	C(1)-C(14)	151.3(3)
C(1)-C(2)	158.6(3)	C(2)-C(3)	151.6(3)
C(3)-C(4)	139.4(3)	C(3)-C(8)	140.4(3)
C(4)-C(5)	139.1(3)	C(5)-C(6)	138.5(3)
C(6)-C(7)	139.8(3)	C(6)-C(9)	150.4(3)
C(7)-C(8)	138.5(3)	C(9)-C(10)	159.6(3)
C(10)-C(11)	151.3(3)	C(11)-C(12)	139.1(3)
C(11)-C(16)	139.7(3)	C(12)-C(13)	139.1(3)
C(13)-C(14)	139.3(3)	C(14)-C(15)	139.7(3)
C(15)-C(16)	139.2(3)		

Bindungswinkel [°]

C(17)-N(1)-C(4)	126.6(2)	C(17)-N(2)-C(15)	127.7(2)
C(14)-C(1)-C(2)	110.3(2)	C(3)-C(2)-C(1)	112.9(2)
C(4)-C(3)-C(8)	116.5(2)	C(4)-C(3)-C(2)	123.5(2)
C(8)-C(3)-C(2)	118.6(2)	C(5)-C(4)-C(3)	120.7(2)
C(5)-C(4)-N(1)	117.0(2)	C(3)-C(4)-N(1)	121.7(2)

C(6)-C(5)-C(4)	121.6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116.9(2)
C(5)-C(6)-C(9)	119.1(2)	C(7)-C(6)-C(9)	121.5(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(2)	C(7)-C(8)-C(3)	121.8(2)
C(6)-C(9)-C(10)	111.6(2)	C(11)-C(10)-C(9)	113.4(2)
C(12)-C(11)-C(16)	117.6(2)	C(12)-C(11)-C(10)	121.7(2)
C(16)-C(11)-C(10)	119.2(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.9(2)
C(12)-C(13)-C(14)	120.7(2)	C(13)-C(14)-C(15)	117.5(2)
C(13)-C(14)-C(1)	122.0(2)	C(15)-C(14)-C(1)	118.3(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(2)	C(16)-C(15)-N(2)	119.9(2)
C(14)-C(15)-N(2)	118.4(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(2)
O-C(17)-N(2)	120.3(2)	O-C(17)-N(1)	119.8(2)
N(2)-C(17)-N(1)	119.9(2)		



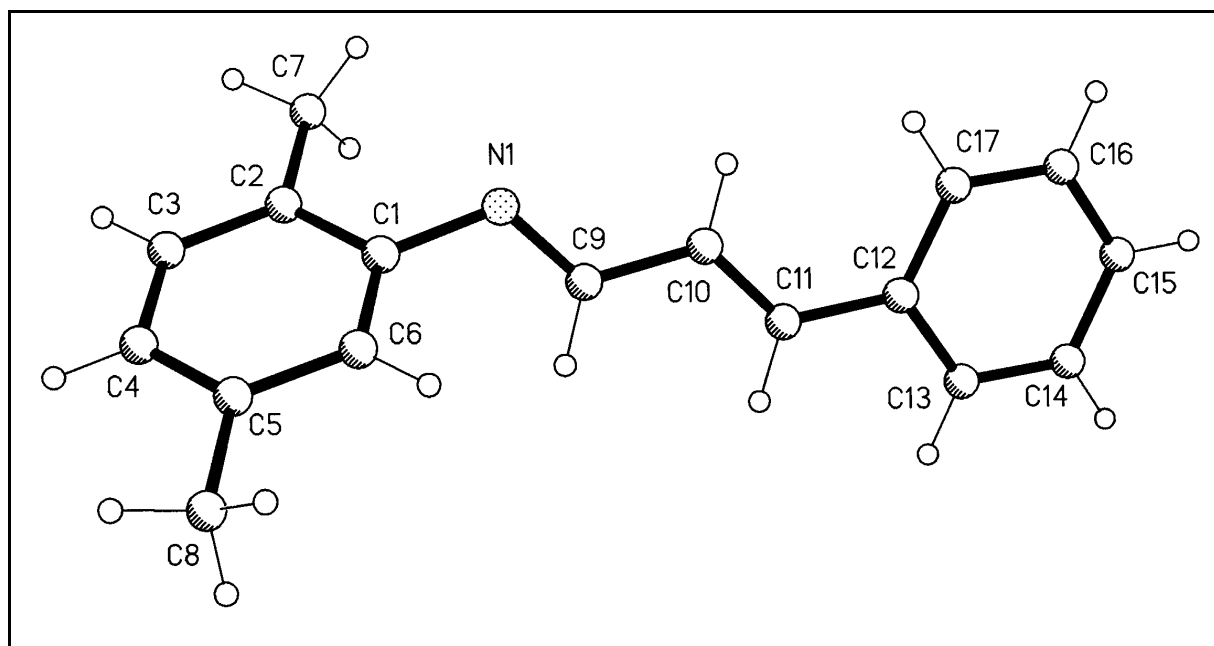
Kristallsystem: orthorhombisch

Raumgruppe: $P2_12_12_1$

Einheitszelle: $a = 731.16(8) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 1169.9(2) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 1495.3(2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$

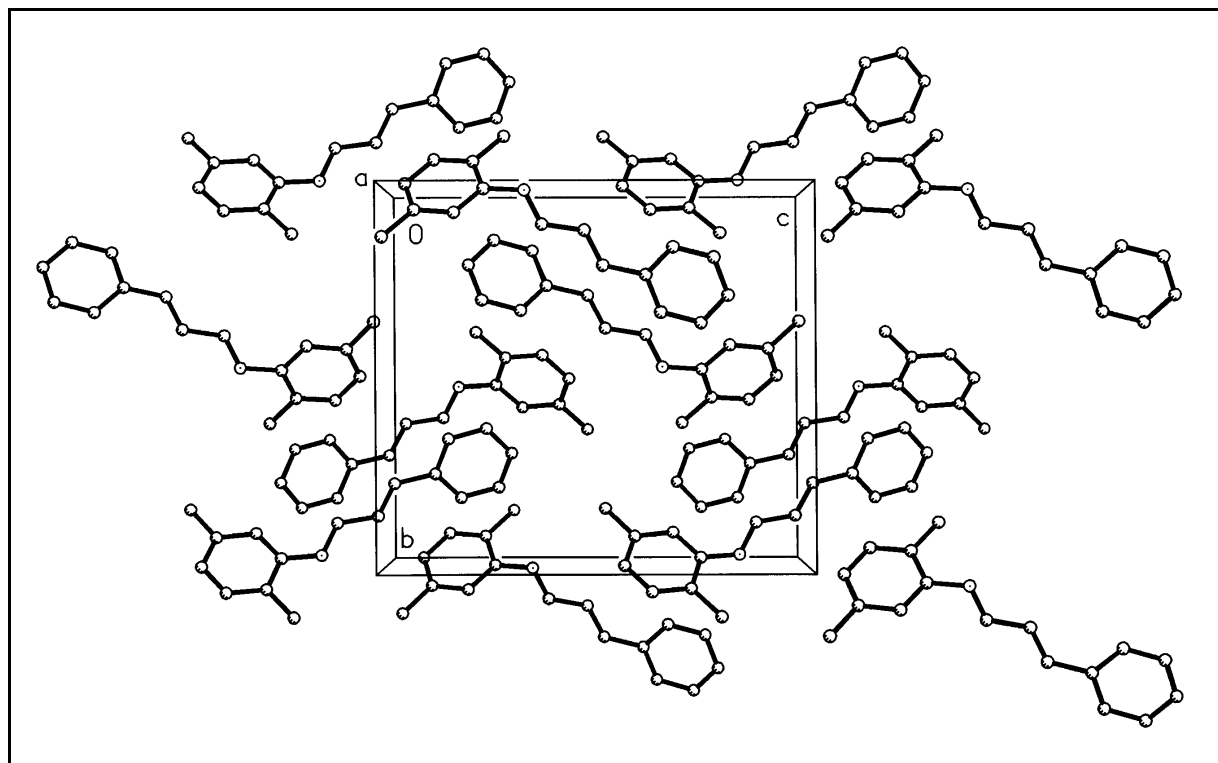
7.3 *N*-(2,5-Dimethylphenyl)-*N*-[(*E*,2*E*)-3-phenyl-2-propenyliden]amin (116)**Bindungslängen [pm]**

N(1)-C(9)	127.3(6)	N(1)-C(1)	141.6(6)
C(1)-C(6)	138.8(7)	C(1)-C(2)	140.4(7)
C(2)-C(3)	137.9(7)	C(2)-C(7)	150.6(7)
C(3)-C(4)	137.8(8)	C(4)-C(5)	137.3(8)
C(5)-C(6)	139.2(7)	C(5)-C(8)	152.8(8)
C(9)-C(10)	144.3(7)	C(10)-C(11)	131.8(7)
C(11)-C(12)	147.0(7)	C(12)-C(13)	139.3(7)
C(12)-C(17)	140.2(7)	C(13)-C(14)	138.5(8)
C(14)-C(15)	139.2(8)	C(15)-C(16)	138.4(7)
C(16)-C(17)	138.0(7)		

Bindungswinkel [°]

C(9)-N(1)-C(1)	117.6(5)	C(6)-C(1)-C(2)	120.5(5)
C(6)-C(1)-N(1)	121.9(5)	C(2)-C(1)-N(1)	117.5(5)
C(3)-C(2)-C(1)	117.4(6)	C(3)-C(2)-C(7)	121.5(6)
C(1)-C(2)-C(7)	121.1(5)	C(4)-C(3)-C(2)	122.0(6)
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(6)	C(4)-C(5)-C(6)	118.4(6)
C(4)-C(5)-C(8)	122.6(6)	C(6)-C(5)-C(8)	119.0(6)

C(1)-C(6)-C(5)	120.8(5)	N(1)-C(9)-C(10)	123.3(5)
C(11)-C(10)-C(9)	122.7(6)	C(10)-C(11)-C(12)	127.3(5)
C(13)-C(12)-C(17)	118.3(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.1(5)
C(17)-C(12)-C(11)	122.6(5)	C(14)-C(13)-C(12)	121.5(6)
C(13)-C(14)-C(15)	119.4(6)	C(16)-C(15)-C(14)	119.7(6)
C(17)-C(16)-C(15)	120.9(6)	C(16)-C(17)-C(12)	120.2(6)



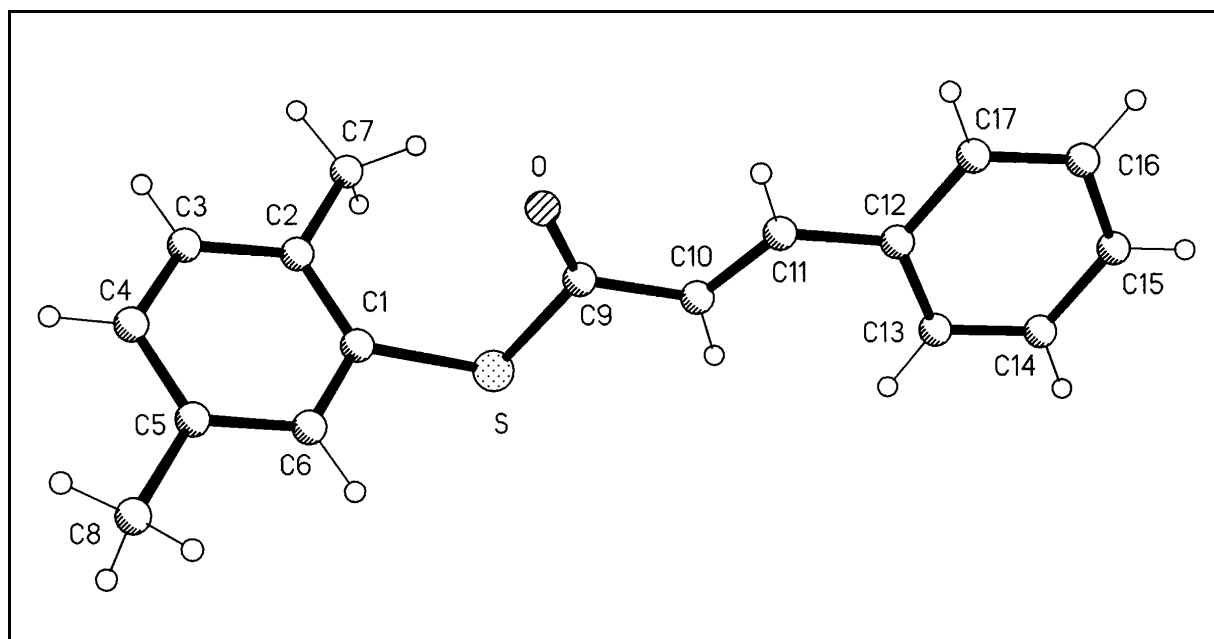
Kristallsystem: orthorhombisch

Raumgruppe: $P2_12_12_1$

Einheitszelle: $a = 722.3(2)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 1318.2(4)\text{pm}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 1459.9(4)\text{pm}$ $\gamma = 90^\circ$

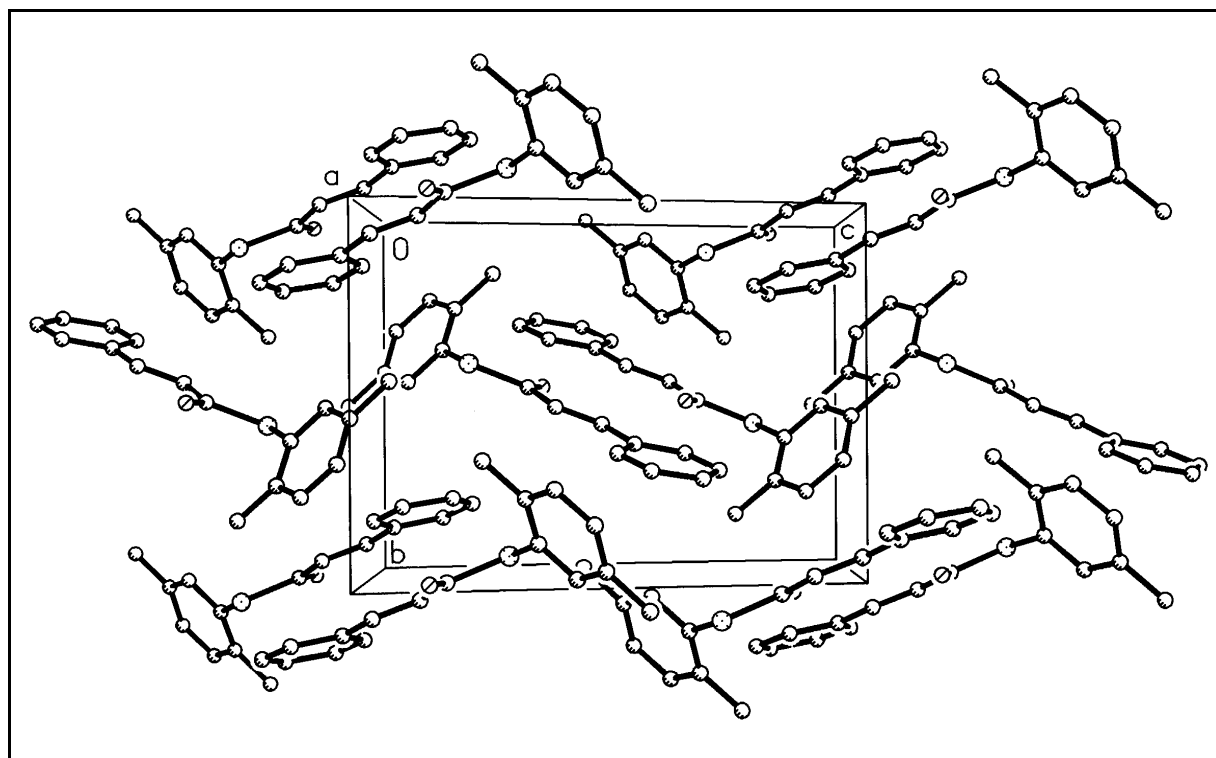
7.4 2,5-Dimethylphenyl(*E*)-3-phenyl-2-propenthioat (131)**Bindungslängen [pm]**

S-C(1)	178.1(2)	S-C(9)	178.6(2)
O-C(9)	121.2(2)	C(1)-C(6)	138.6(2)
C(1)-C(2)	139.5(2)	C(2)-C(3)	139.1(2)
C(2)-C(7)	150.2(2)	C(3)-C(4)	137.8(2)
C(4)-C(5)	139.0(2)	C(5)-C(6)	139.3(2)
C(5)-C(8)	150.7(2)	C(9)-C(10)	147.1(2)
C(10)-C(11)	133.2(2)	C(11)-C(12)	145.9(2)
C(12)-C(17)	139.7(2)	C(12)-C(13)	140.4(2)
C(13)-C(14)	137.6(2)	C(14)-C(15)	138.7(2)
C(15)-C(16)	137.9(2)	C(16)-C(17)	138.7(2)

Bindungswinkel [°]

C(1)-S-C(9)	102.33(7)	C(6)-C(1)-C(2)	121.8(2)
C(6)-C(1)-S	116.76(12)	C(2)-C(1)-S	121.40(13)
C(3)-C(2)-C(1)	116.7(2)	C(3)-C(2)-C(7)	120.7(2)
C(1)-C(2)-C(7)	122.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.6(2)	C(4)-C(5)-C(6)	117.3(2)
C(4)-C(5)-C(8)	122.0(2)	C(6)-C(5)-C(8)	120.7(2)

C(1)-C(6)-C(5)	121.0(2)	O-C(9)-C(10)	125.6(2)
O-C(9)-S	123.20(12)	C(10)-C(9)-S	111.18(11)
C(11)-C(10)-C(9)	121.9(2)	C(10)-C(11)-C(12)	126.8(2)
C(17)-C(12)-C(13)	118.1(2)	C(17)-C(12)-C(11)	119.36(14)
C(13)-C(12)-C(11)	122.57(14)	C(14)-C(13)-C(12)	120.85(14)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120.7(2)

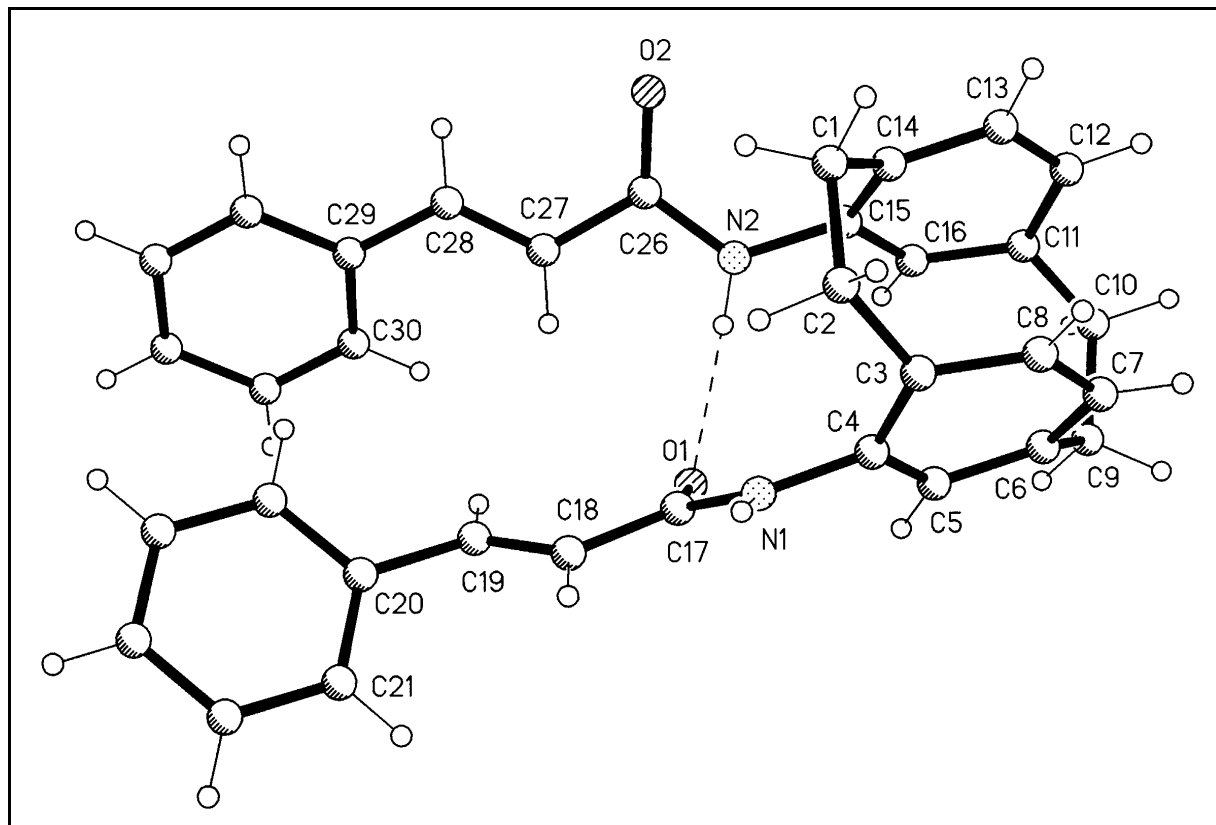


Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe: $P2_1/n$

Einheitszelle: $a = 1069.70(12)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 1006.03(10)\text{pm}$ $\beta = 104.618(8)^\circ$
 $c = 1375.92(14)\text{pm}$ $\gamma = 90^\circ$

7.5 *N*1-(15-[[*(E)*-3-Phenyl-2-propenoyl]amino]-[2.2]paracyclophan-4-yl)-(*E*)-3-phenyl-2-propenamid (142)



Bindungslängen [pm]

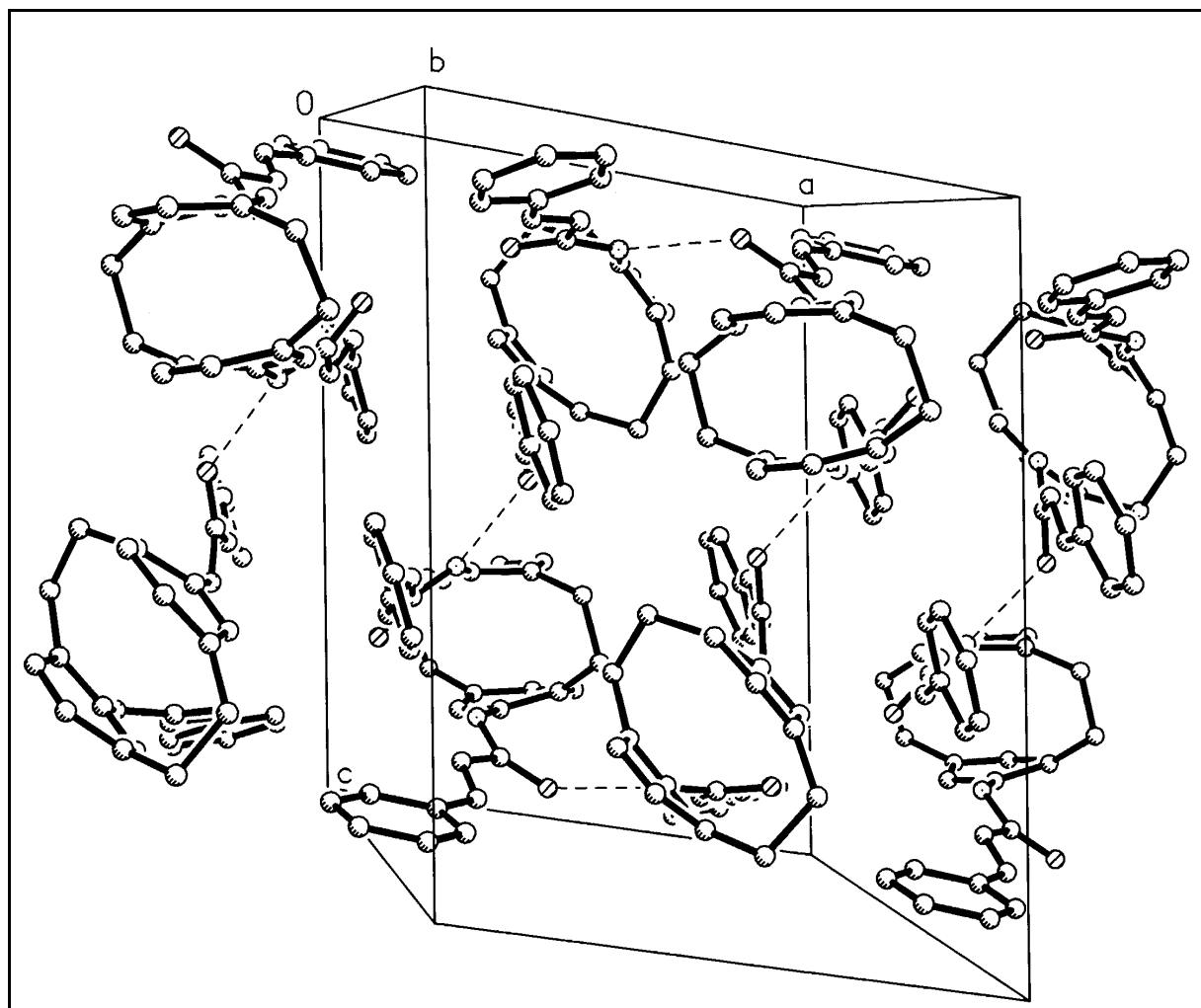
O(1)-C(17)	123.7(4)	O(2)-C(26)	123.4(4)
N(1)-C(17)	135.1(5)	N(1)-C(4)	141.8(5)
N(2)-C(26)	135.3(4)	N(2)-C(15)	142.1(4)
C(1)-C(14)	151.9(5)	C(1)-C(2)	156.4(5)
C(2)-C(3)	151.4(5)	C(3)-C(8)	138.4(5)
C(3)-C(4)	139.3(5)	C(4)-C(5)	138.5(5)
C(5)-C(6)	139.3(5)	C(6)-C(7)	138.6(5)
C(6)-C(9)	150.7(5)	C(7)-C(8)	137.8(5)
C(9)-C(10)	156.9(6)	C(10)-C(11)	151.8(5)
C(11)-C(16)	138.6(5)	C(11)-C(12)	138.6(5)
C(12)-C(13)	138.9(5)	C(13)-C(14)	138.0(5)
C(14)-C(15)	139.3(5)	C(15)-C(16)	138.2(5)
C(17)-C(18)	149.3(5)	C(18)-C(19)	129.8(5)

C(19)-C(20)	149.0(5)	C(20)-C(21)	137.0(5)
C(20)-C(25)	139.5(5)	C(21)-C(22)	138.4(5)
C(22)-C(23)	137.4(6)	C(23)-C(24)	137.0(6)
C(24)-C(25)	137.3(5)	C(26)-C(27)	147.5(5)
C(27)-C(28)	132.4(5)	C(28)-C(29)	145.9(5)
C(29)-C(34)	138.5(5)	C(29)-C(30)	139.7(5)
C(30)-C(31)	137.3(5)	C(31)-C(32)	138.3(5)
C(32)-C(33)	137.7(6)	C(33)-C(34)	137.4(5)
O(1')-C(17')	123.0(4)	O(2')-C(26')	124.1(4)
N(1')-C(17')	135.9(4)	N(1')-C(4')	142.4(4)
N(2')-C(26')	135.0(4)	N(2')-C(15')	142.8(4)
C(1')-C(14')	152.6(5)	C(1')-C(2')	158.3(5)
C(2')-C(3')	151.7(5)	C(3')-C(8')	139.7(5)
C(3')-C(4')	139.8(5)	C(4')-C(5')	138.1(5)
C(5')-C(6')	138.9(5)	C(6')-C(7')	138.3(5)
C(6')-C(9')	150.4(5)	C(7')-C(8')	138.0(5)
C(9')-C(10')	159.3(5)	C(10')-C(11')	151.4(5)
C(11')-C(12')	138.3(5)	C(11')-C(16')	138.4(5)
C(12')-C(13')	138.5(5)	C(13')-C(14')	138.1(5)
C(14')-C(15')	139.6(5)	C(15')-C(16')	139.5(5)
C(17')-C(18')	147.8(5)	C(18')-C(19')	132.1(5)
C(19')-C(20')	146.4(5)	C(20')-C(21')	138.6(5)
C(20')-C(25')	139.4(5)	C(21')-C(22')	138.2(5)
C(22')-C(23')	138.5(5)	C(23')-C(24')	137.0(6)
C(24')-C(25')	137.8(5)	C(26')-C(27')	148.1(5)
C(27')-C(28')	132.2(5)	C(28')-C(29')	146.5(5)
C(29')-C(34')	137.8(5)	C(29')-C(30')	139.3(5)
C(30')-C(31')	138.1(5)	C(31')-C(32')	138.6(5)
C(32')-C(33')	136.7(5)	C(33')-C(34')	138.0(5)

Bindungswinkel [°]

C(17)-N(1)-C(4)	129.1(3)	C(26)-N(2)-C(15)	125.2(3)
C(14)-C(1)-C(2)	114.2(3)	C(3)-C(2)-C(1)	113.7(3)
C(8)-C(3)-C(4)	117.3(3)	C(8)-C(3)-C(2)	118.4(4)
C(4)-C(3)-C(2)	122.8(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.3(3)
C(5)-C(4)-N(1)	122.0(3)	C(3)-C(4)-N(1)	117.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(4)	C(7)-C(6)-C(5)	117.5(4)
C(7)-C(6)-C(9)	119.9(4)	C(5)-C(6)-C(9)	121.2(4)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(4)	C(7)-C(8)-C(3)	120.8(4)
C(6)-C(9)-C(10)	113.1(3)	C(11)-C(10)-C(9)	112.1(3)
C(16)-C(11)-C(12)	116.8(3)	C(16)-C(11)-C(10)	120.0(3)
C(12)-C(11)-C(10)	121.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.0(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.9(3)	C(13)-C(14)-C(15)	116.1(3)
C(13)-C(14)-C(1)	120.1(3)	C(15)-C(14)-C(1)	122.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.6(3)	C(16)-C(15)-N(2)	116.0(3)
C(14)-C(15)-N(2)	122.4(3)	C(15)-C(16)-C(11)	121.3(3)
O(1)-C(17)-N(1)	124.0(3)	O(1)-C(17)-C(18)	123.6(4)
N(1)-C(17)-C(18)	112.3(3)	C(19)-C(18)-C(17)	123.2(4)
C(18)-C(19)-C(20)	124.0(4)	C(21)-C(20)-C(25)	118.9(4)
C(21)-C(20)-C(19)	122.3(4)	C(25)-C(20)-C(19)	118.8(4)
C(20)-C(21)-C(22)	120.1(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.7(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119.4(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.4(4)
C(24)-C(25)-C(20)	120.4(4)	O(2)-C(26)-N(2)	123.3(3)
O(2)-C(26)-C(27)	123.6(3)	N(2)-C(26)-C(27)	113.1(3)
C(28)-C(27)-C(26)	123.2(3)	C(27)-C(28)-C(29)	125.6(4)
C(34)-C(29)-C(30)	117.5(3)	C(34)-C(29)-C(28)	120.7(3)
C(30)-C(29)-C(28)	121.8(3)	C(31)-C(30)-C(29)	121.5(4)
C(30)-C(31)-C(32)	119.8(4)	C(33)-C(32)-C(31)	119.6(4)
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(4)	C(33)-C(34)-C(29)	121.4(4)
C(17')-N(1')-C(4')	125.7(3)	C(26')-N(2')-C(15')	127.3(3)
C(14')-C(1')-C(2')	111.8(3)	C(3')-C(2')-C(1')	112.5(3)
C(8')-C(3')-C(4')	115.2(3)	C(8')-C(3')-C(2')	120.7(4)
C(4')-C(3')-C(2')	122.3(3)	C(5')-C(4')-C(3')	120.7(3)
C(5')-C(4')-N(1')	117.3(3)	C(3')-C(4')-N(1')	120.8(3)

C(4')-C(5')-C(6')	121.4(4)	C(7')-C(6')-C(5')	116.7(4)
C(7')-C(6')-C(9')	122.9(3)	C(5')-C(6')-C(9')	119.5(4)
C(8')-C(7')-C(6')	120.5(3)	C(7')-C(8')-C(3')	121.8(4)
C(6')-C(9')-C(10')	113.1(3)	C(11')-C(10')-C(9')	112.5(3)
C(12')-C(11')-C(16')	117.8(3)	C(12')-C(11')-C(10')	118.6(3)
C(16')-C(11')-C(10')	122.6(3)	C(11')-C(12')-C(13')	120.0(3)
C(14')-C(13')-C(12')	121.7(4)	C(13')-C(14')-C(15')	116.1(3)
C(13')-C(14')-C(1')	119.2(3)	C(15')-C(14')-C(1')	123.3(3)
C(16')-C(15')-C(14')	120.8(3)	C(16')-C(15')-N(2')	119.6(3)
C(14')-C(15')-N(2')	119.6(3)	C(11')-C(16')-C(15')	120.1(3)
O(1')-C(17')-N(1')	123.6(3)	O(1')-C(17')-C(18')	122.2(3)
N(1')-C(17')-C(18')	114.1(3)	C(19')-C(18')-C(17')	120.8(4)
C(18')-C(19')-C(20')	128.1(4)	C(21')-C(20')-C(25')	117.4(3)
C(21')-C(20')-C(19')	123.1(3)	C(25')-C(20')-C(19')	119.4(4)
C(22')-C(21')-C(20')	121.2(4)	C(21')-C(22')-C(23')	119.9(4)
C(24')-C(23')-C(22')	120.1(4)	C(23')-C(24')-C(25')	119.5(4)
C(24')-C(25')-C(20')	121.9(4)	O(2')-C(26')-N(2')	123.1(3)
O(2')-C(26')-C(27')	122.4(3)	N(2')-C(26')-C(27')	114.5(3)
C(28')-C(27')-C(26')	121.2(3)	C(27')-C(28')-C(29')	127.0(3)
C(34')-C(29')-C(30')	118.5(3)	C(34')-C(29')-C(28')	119.7(3)
C(30')-C(29')-C(28')	121.8(3)	C(31')-C(30')-C(29')	120.5(4)
C(30')-C(31')-C(32')	120.3(4)	C(33')-C(32')-C(31')	119.1(4)
C(32')-C(33')-C(34')	120.9(4)	C(29')-C(34')-C(33')	120.7(4)



Kristallsystem: triklin

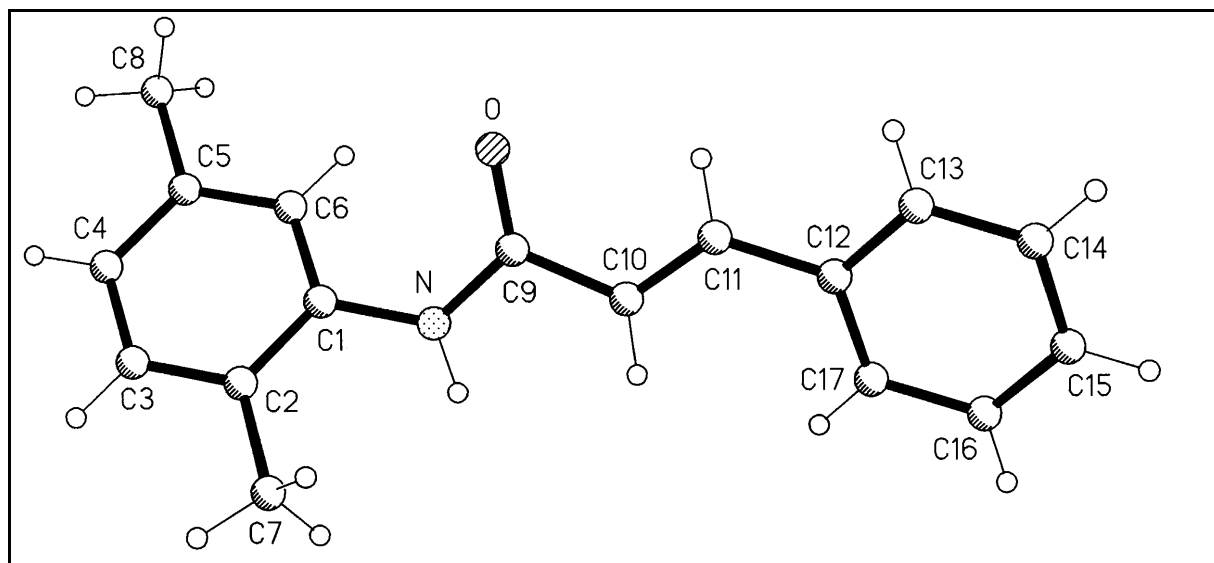
Raumgruppe: $P\bar{1}$

Einheitszelle: $a = 1162.3(3)\text{pm}$ $\alpha = 84.94(2)^\circ$

$b = 1459.0(4)\text{pm}$ $\beta = 80.67(2)^\circ$

$c = 1545.8(4)\text{pm}$ $\gamma = 87.37(2)^\circ$

7.6 *N*-(2,5-Dimethylphenyl)-(*E*)-3-phenyl-2-propenamid (143)



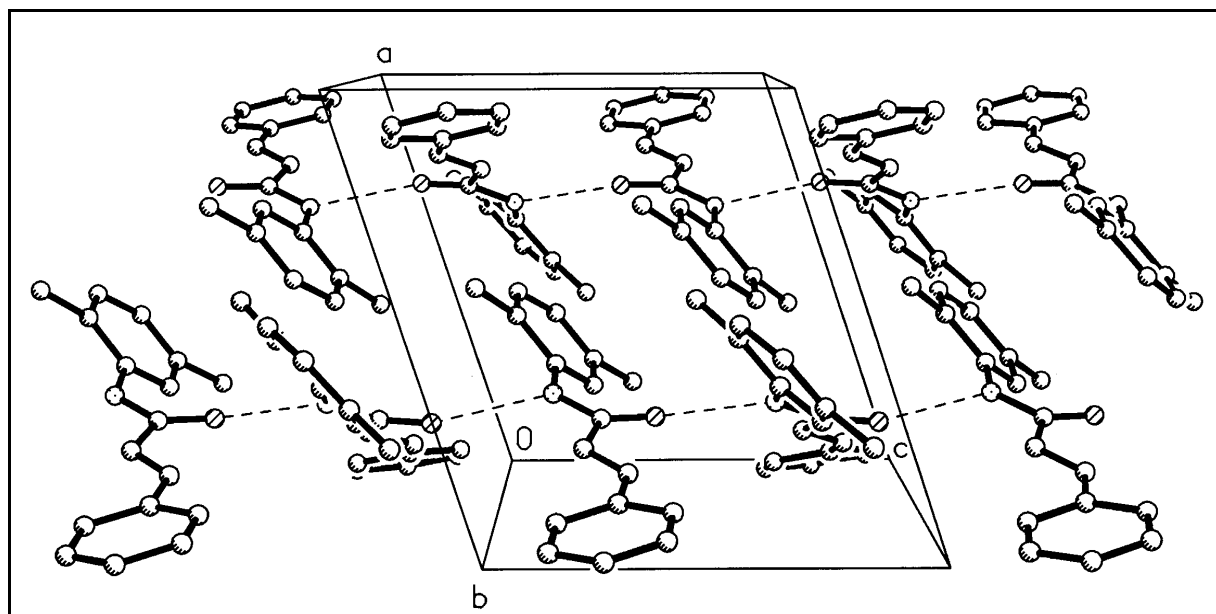
Bindungslängen [pm]

O-C(9)	123.3(2)	N-C(9)	134.8(2)
N-C(1)	142.6(2)	C(1)-C(6)	138.8(2)
C(1)-C(2)	140.2(2)	C(2)-C(3)	138.9(2)
C(2)-C(7)	150.6(2)	C(3)-C(4)	137.9(2)
C(4)-C(5)	138.7(2)	C(5)-C(6)	138.9(2)
C(5)-C(8)	150.7(2)	C(9)-C(10)	148.6(2)
C(10)-C(11)	133.0(2)	C(11)-C(12)	147.1(2)
C(12)-C(13)	139.1(2)	C(12)-C(17)	139.3(2)
C(13)-C(14)	138.8(2)	C(14)-C(15)	137.8(3)
C(15)-C(16)	137.7(2)	C(16)-C(17)	138.3(2)
C(9)-N-C(1)	126.83(13)	C(6)-C(1)-C(2)	120.83(14)
C(6)-C(1)-N	120.91(13)	C(2)-C(1)-N	118.20(13)

Bindungswinkel [°]

C(3)-C(2)-C(1)	117.2(2)	C(3)-C(2)-C(7)	120.32(14)
C(1)-C(2)-C(7)	122.43(14)	C(4)-C(3)-C(2)	121.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(2)	C(4)-C(5)-C(6)	118.3(2)
C(4)-C(5)-C(8)	121.3(2)	C(6)-C(5)-C(8)	120.5(2)
C(1)-C(6)-C(5)	121.0(2)	O-C(9)-N	123.47(13)

O-C(9)-C(10)	122.71(13)	N-C(9)-C(10)	113.80(12)
C(11)-C(10)-C(9)	121.24(13)	C(10)-C(11)-C(12)	127.39(14)
C(13)-C(12)-C(17)	118.20(14)	C(13)-C(12)-C(11)	118.70(14)
C(17)-C(12)-C(11)	123.09(14)	C(14)-C(13)-C(12)	120.8(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120.1(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.7(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.4(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120.8(2)



Kristallsystem: monoklin

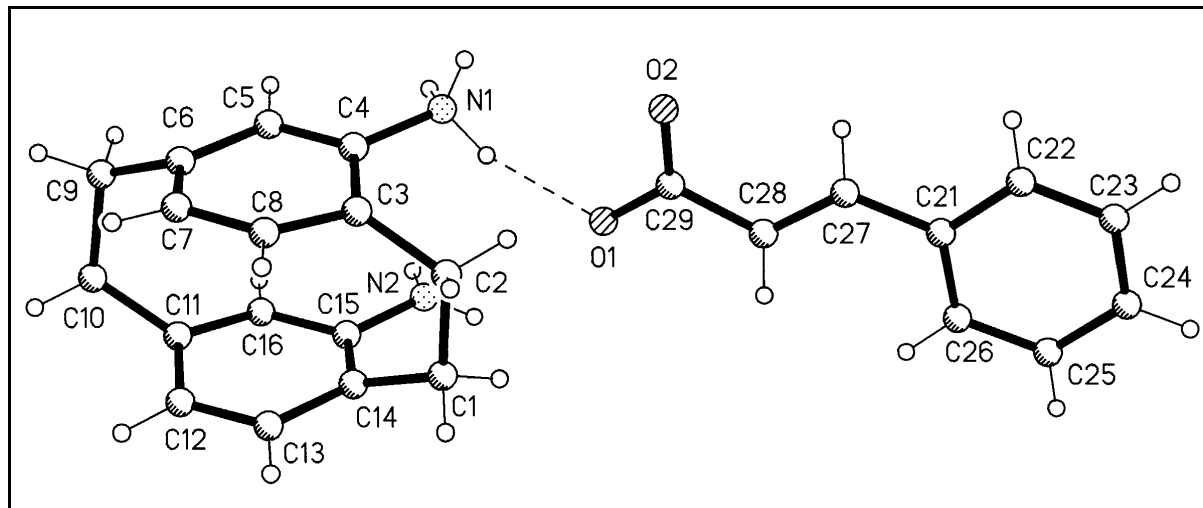
Raumgruppe: $P2_1/c$

Einheitszelle: $a = 1026.38(12)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 1487.6(2)\text{pm}$ $\beta = 107.921(12)^\circ$

$c = 950.5(2)\text{pm}$ $\gamma = 90^\circ$

7.7 15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-(*E*)-3-phenyl-2-propenoat (155)

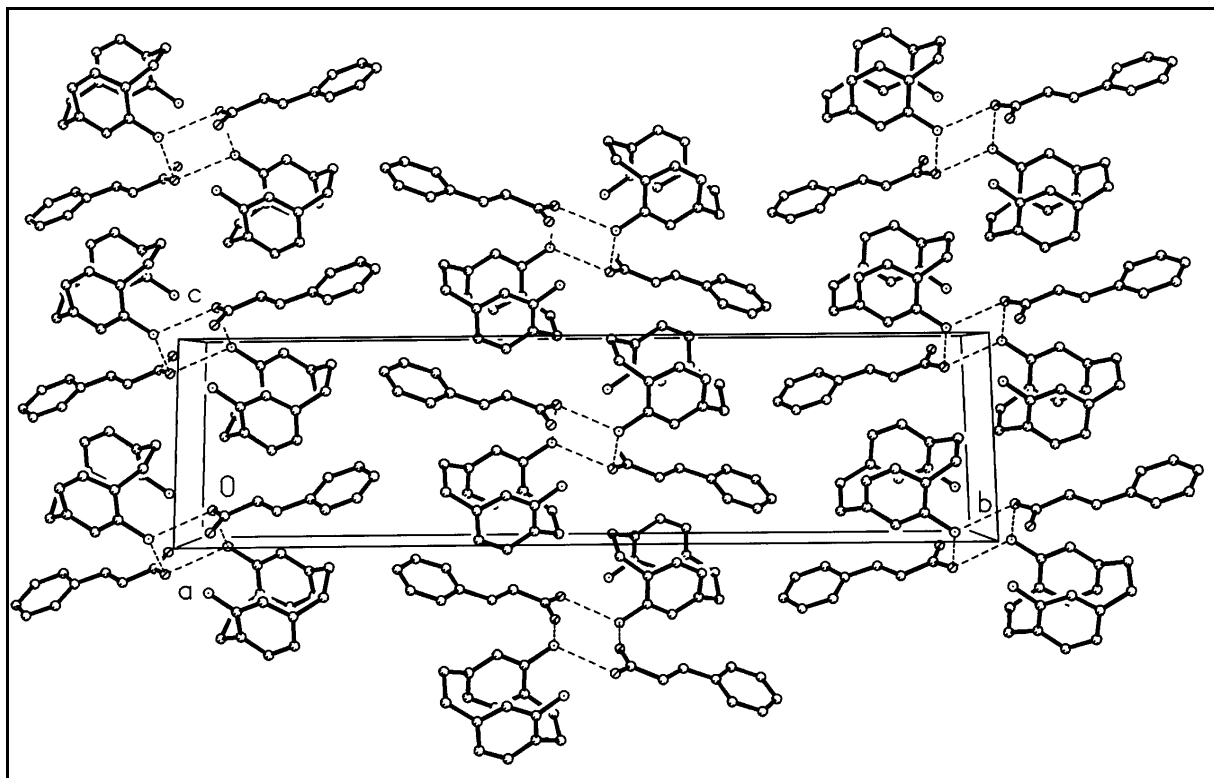


Bindungslängen [pm]

N(1)-C(4)	147.9(5)	N(2)-C(15)	139.3(6)
C(1)-C(14)	151.6(6)	C(1)-C(2)	159.5(6)
C(2)-C(3)	151.6(6)	C(3)-C(4)	137.9(6)
C(3)-C(8)	139.0(6)	C(4)-C(5)	138.8(5)
C(5)-C(6)	139.6(6)	C(6)-C(7)	138.5(6)
C(6)-C(9)	151.0(6)	C(7)-C(8)	137.8(6)
C(9)-C(10)	157.5(6)	C(10)-C(11)	150.5(6)
C(11)-C(16)	138.0(6)	C(11)-C(12)	138.7(7)
C(12)-C(13)	138.2(7)	C(13)-C(14)	138.1(6)
C(14)-C(15)	139.4(6)	C(15)-C(16)	139.2(6)
O(1)-C(29)	126.9(5)	O(2)-C(29)	124.8(5)
C(21)-C(22)	138.8(6)	C(21)-C(26)	139.6(6)
C(21)-C(27)	146.8(6)	C(22)-C(23)	138.3(6)
C(23)-C(24)	137.9(6)	C(24)-C(25)	137.4(6)
C(25)-C(26)	138.3(6)	C(27)-C(28)	131.8(5)
C(28)-C(29)	149.5(6)		

Bindungswinkel [°]

C(14)-C(1)-C(2)	113.2(3)	C(3)-C(2)-C(1)	111.7(3)
C(4)-C(3)-C(8)	116.2(4)	C(4)-C(3)-C(2)	124.5(4)
C(8)-C(3)-C(2)	118.3(4)	C(3)-C(4)-C(5)	121.6(4)
C(3)-C(4)-N(1)	120.6(4)	C(5)-C(4)-N(1)	117.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(4)	C(7)-C(6)-C(5)	117.1(4)
C(7)-C(6)-C(9)	120.4(4)	C(5)-C(6)-C(9)	120.9(4)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(4)	C(7)-C(8)-C(3)	121.5(4)
C(6)-C(9)-C(10)	112.2(4)	C(11)-C(10)-C(9)	112.5(4)
C(16)-C(11)-C(12)	117.3(5)	C(16)-C(11)-C(10)	119.0(5)
C(12)-C(11)-C(10)	122.2(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.7(5)
C(14)-C(13)-C(12)	122.1(5)	C(13)-C(14)-C(15)	116.9(4)
C(13)-C(14)-C(1)	120.4(4)	C(15)-C(14)-C(1)	121.1(4)
C(16)-C(15)-N(2)	118.4(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.7(4)
N(2)-C(15)-C(14)	121.1(4)	C(11)-C(16)-C(15)	121.6(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118.0(4)	C(22)-C(21)-C(27)	118.8(4)
C(26)-C(21)-C(27)	123.3(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.9(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.6(5)	C(25)-C(24)-C(23)	119.0(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.9(5)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(4)
C(28)-C(27)-C(21)	128.1(4)	C(27)-C(28)-C(29)	122.9(4)
O(2)-C(29)-O(1)	124.0(4)	O(2)-C(29)-C(28)	119.2(4)
O(1)-C(29)-C(28)	116.9(4)		



Kristallsystem:

monoklin

Raumgruppe:

$P2_1/c$

Einheitszelle:

$a=699.1(3)\text{pm}$

$\alpha=90^\circ$

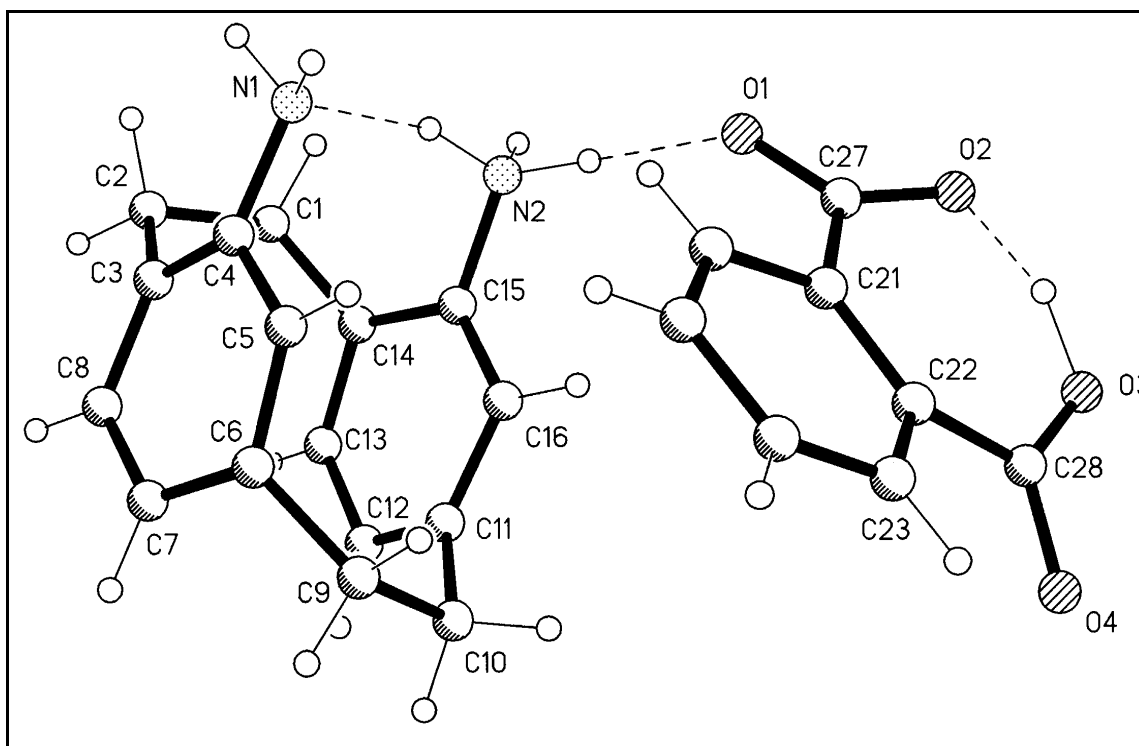
$b=3312.9(9)\text{pm}$

$\beta=101.53(3)^\circ$

$c=865.3(4)\text{pm}$

$\gamma=90^\circ$

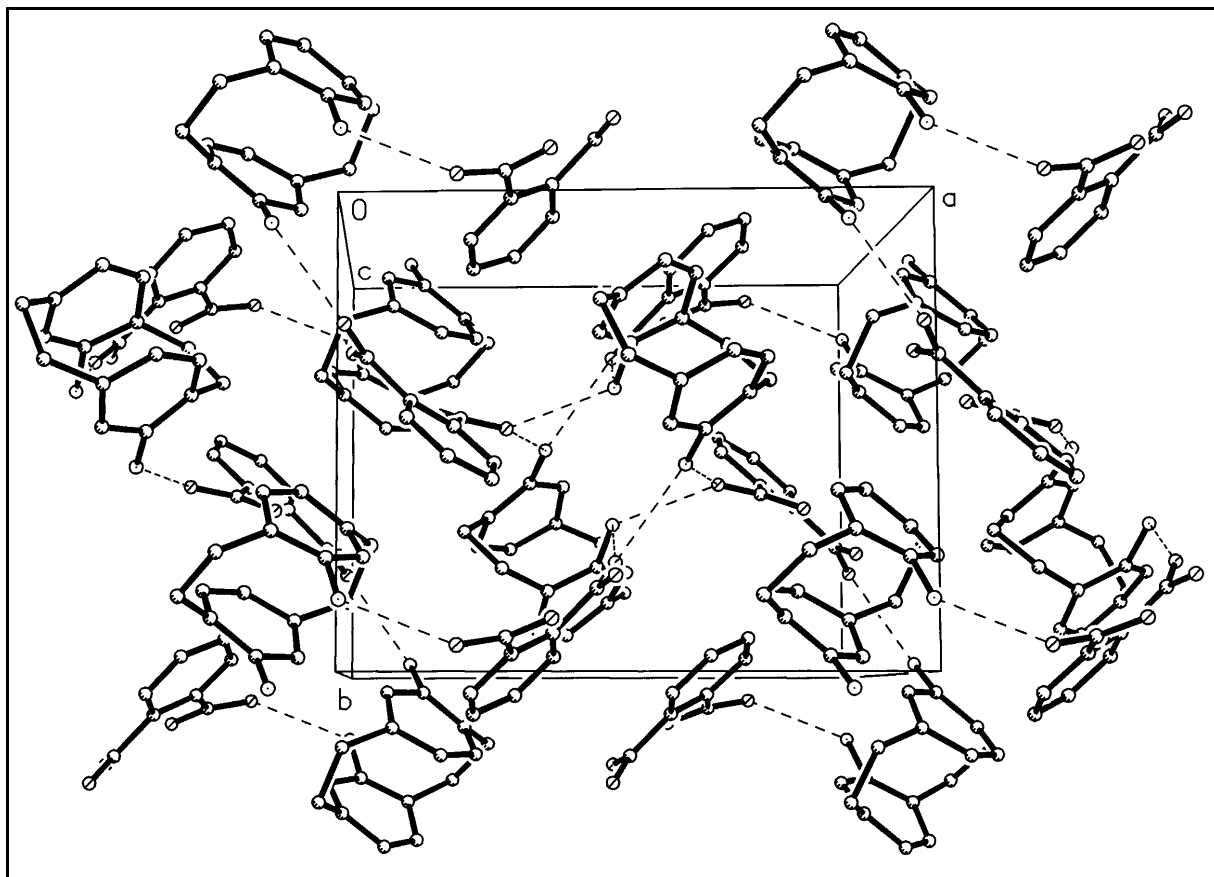
7.8 15-Amino-[2.2]paracyclophan-4-ammonium-2-carboxybenzoat (157)

**Bindungslängen [pm]**

N(1)-C(4)	144.1(7)	N(2)-C(15)	146.2(7)
C(1)-C(14)	151.0(7)	C(1)-C(2)	157.8(7)
C(2)-C(3)	151.5(7)	C(3)-C(4)	138.1(7)
C(3)-C(8)	139.7(7)	C(4)-C(5)	138.5(7)
C(5)-C(6)	139.1(7)	C(6)-C(7)	139.1(7)
C(6)-C(9)	151.8(7)	C(7)-C(8)	138.0(7)
C(9)-C(10)	159.0(8)	C(10)-C(11)	150.6(7)
C(11)-C(12)	138.4(7)	C(11)-C(16)	139.3(7)
C(12)-C(13)	138.7(7)	C(13)-C(14)	138.7(7)
C(14)-C(15)	138.9(7)	C(15)-C(16)	137.6(7)
O(1)-C(27)	124.5(7)	O(2)-C(27)	126.9(7)
O(3)-C(28)	127.8(6)	O(4)-C(28)	124.7(6)
C(21)-C(26)	139.7(8)	C(21)-C(22)	140.6(7)
C(21)-C(27)	152.2(8)	C(22)-C(23)	140.7(7)
C(22)-C(28)	149.4(8)	C(23)-C(24)	137.6(8)
C(24)-C(25)	137.5(8)	C(25)-C(26)	138.6(8)

Bindungswinkel [°]

C(14)-C(1)-C(2)	112.4(4)	C(3)-C(2)-C(1)	113.5(4)
C(4)-C(3)-C(8)	116.9(5)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(5)
C(8)-C(3)-C(2)	120.1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(5)
C(3)-C(4)-N(1)	120.3(5)	C(5)-C(4)-N(1)	117.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.9(5)	C(5)-C(6)-C(7)	117.6(5)
C(5)-C(6)-C(9)	119.4(5)	C(7)-C(6)-C(9)	120.8(5)
C(8)-C(7)-C(6)	119.7(5)	C(7)-C(8)-C(3)	121.7(5)
C(6)-C(9)-C(10)	112.6(4)	C(11)-C(10)-C(9)	112.7(4)
C(12)-C(11)-C(16)	116.7(5)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(5)
C(16)-C(11)-C(10)	121.2(5)	C(11)-C(12)-C(13)	120.5(5)
C(14)-C(13)-C(12)	121.8(5)	C(13)-C(14)-C(15)	115.5(5)
C(13)-C(14)-C(1)	119.1(5)	C(15)-C(14)-C(1)	123.3(5)
C(16)-C(15)-C(14)	121.8(5)	C(16)-C(15)-N(2)	118.6(5)
C(14)-C(15)-N(2)	118.5(5)	C(15)-C(16)-C(11)	120.7(5)
C(26)-C(21)-C(22)	119.1(5)	C(26)-C(21)-C(27)	114.5(5)
C(22)-C(21)-C(27)	126.3(5)	C(21)-C(22)-C(23)	118.1(5)
C(21)-C(22)-C(28)	127.9(5)	C(23)-C(22)-C(28)	113.9(5)
C(24)-C(23)-C(22)	121.4(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(6)
C(24)-C(25)-C(26)	119.3(6)	C(25)-C(26)-C(21)	121.5(6)
O(1)-C(27)-O(2)	122.4(6)	O(1)-C(27)-C(21)	118.4(6)
O(2)-C(27)-C(21)	119.1(5)	O(4)-C(28)-O(3)	120.2(5)
O(4)-C(28)-C(22)	119.5(5)	O(3)-C(28)-C(22)	120.2(5)



Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe: $P2_1/n$

Einheitszelle: $a=1320.6(4)\text{pm}$ $\alpha= 90^\circ$
 $b=1070.0(3)\text{pm}$ $\beta= 96.51(3)^\circ$
 $c=1370.1(4)\text{pm}$ $\gamma= 90^\circ$

8 Literatur und Anmerkungen

- [1] H. R. CHRISTEN, F. VÖGTLE, *Organische Chemie, Von den Grundlagen zur Forschung*, Band II, Salle /Sauerländer, 1. Auflage **1990**, S. 399.
- [2] J. BETRAM, R. KÜRSTEN, *J. pr. Chem.* **1895**, 51, 316–326.
- [3] M. T. CRIMMINS, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1453–1481.
- [4] H. MEIER in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* IV/5a – *Photochemie* (Hrsg.: E. MÜLLER), Thieme Verlag, Stuttgart **1975**, S. 189–204.
- [5] a) H. G. CURME, C. C. NATALE, D. J. KELLEY, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 767–770;
b) G. M. J. SCHMIDT, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–678.
- [6] a) M. D. COHEN, G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996–2000;
b) M. D. COHEN, G. M. J. SCHMIDT, F. I. SONNTAG, *ibid.*, 2000–2013;
c) G. M. J. SCHMIDT, *ibid.*, 2014–2021;
d) J. BREGMAN, K. OSAKI, G. M. J. SCHMIDT, *ibid.*, 2021–2030;
e) D. RABINOWICH, G. M. J. SCHMIDT, *ibid.*, 2030–2040;
f) M. D. COHEN, G. M. J. SCHMIDT, S. FLAVIAN, *ibid.*, 2041–2051;
g) M. D. COHEN, Y. HIRSHBERG, G. M. J. SCHMIDT, *ibid.*, 2051–2059;
h) M. D. COHEN, Y. HIRSHBERG, G. M. J. SCHMIDT, *ibid.*, 2060–2067;
i) J. BREGMAN, L. LEISEROWITZ, G. M. J. SCHMIDT, *ibid.*, 2068–2085;
j) J. BREGMAN, L. LEISEROWITZ, K. OSAKI, *ibid.*, 2086–2100.
- [7] a) G. R. DESIRAJU, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**;
b) M. C. ETTER, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120–126;
c) E. STAAB, L. ADDADI, L. LEISEROWITZ, M. LAHAV, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 40–43.
- [8] a) H. B. GREIVING, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1995**, S. 3–6 und dort zitierte Literatur;
b) B. S. GREEN, *Nature* **1994**, 371, 320;
c) S. A. FLEMING, C. L. BRADFORD, J. J. GAO in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 1: *Organic Photochemistry* (Hrsg.: V. RAMAMURTHY, K.

- S. SCHANZE), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong **1997**, S. 210–212 und dort zitierte Literatur.
- [9] K. LONSDALE, H. J. MILLEDGE, K. V. KRISHNA RAO, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **1960**, A255, 82–100.
- [10] Greenwood, Earnshaw
- [11] a) H. B. GREIVING, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1995**;
b) H. GREIVING, H. HOPF, P. G. JONES, P. BUBENITSCHKEK, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1075–1076;
c) H. GREIVING, H. HOPF, P. G. JONES, P. BUBENITSCHKEK, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1949–1956;
d) H. GREIVING, H. HOPF, P. G. JONES, P. BUBENITSCHKEK, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 685–687.
- [12] D. J. CRAM, H. STEINBERG, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5691–5704.
- [13] S. TAKAHASHI, N. MORI, *Chem. Lett.* **1989**, 1, 13–14; Bei Mm (Mischmetall) handelt es sich um eine Legierung von Ce (49%), La (29%), Nd (15%), Pr (3.9%), Fe (1.2%), Sm (1.0%) und anderen Metallen (0.8%).
- [14] a) H.E. WINBERG, F.S. FAWCETT, *Org. Synth.* **1962**, 42, 83–86;
b) G. W. BROWN, F. SONDHEIMER, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7116–7117.
- [15] F. VÖGTLE, *Cyclophan-Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 87.
- [16] H. HOPF, I. BÖHM, J. KLEINSCHROTH, *Org. Synth.* **1980**, 60, 41–48.
- [17] H. HIBERT, G. SOLLADIE, *J. Org. Chem.* **1979**, 45, 4496–4498.
- [18] H. TAKEMURA, T. SHINMYOZU, T. INAZU, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1031–1032.
- [19] a) V. BOEKELHEIDE, I. D. REINGOLD, M. TUTTLE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 12, 406–407;
b) W. REBAFKA, H. STAAB, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 831–832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 776–777;
c) R. GRAY, V. BOEKELHEIDE, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 138; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 107;
d) T. OTSUBO, F. OGURA, H. YAMAGUCHI, *Synth. Commun.* **1979**, 10, 595–601;
e) H. HIGUCHI, K. TANI, T. OTSUBO, Y. SAKATA, S. MISUMI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 4027–4036.

- [20] a) W. REBAFKA, H. STAAB, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 831–832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 776–777;
b) R. S. GIVENS, R. J. OLSEN, P. L. WYLIE, *J. Org. Chem.* **1978**, *44*, 1608–1613.
- [21] a) F. VÖGTLE, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 258–259; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 274–275;
b) F. VÖGTLE, L. ROSSA, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 514–529.
- [22] D. J. CRAM in *The Cyclophanes*, Band I, Hrsg.: P. M. Keehn, Academic Press, New York, **1982**, S. 10–13.
- [23] H. R. CHRISTEN, F. VÖGTLE, *Organische Chemie, Von den Grundlagen zur Forschung*, Band I, Salle /Sauerländer, 1. Auflage **1990**, S. XXX.
- [24] H. J. REICH, D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *91*, 3527–3533.
- [25] a) B. E. NORCROSS, D. BECKER, R. I. CUKIER, R. M. SCHULTZ, *J. Org. Chem.* **1966**, *32*, 220–222;
b) H. J. REICH, D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *91*, 3505–3516;
c) H. ALLGEIER, M. G. SIEGEL, R. C. HELGESON, E. SCHMIDT, D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *97*, 3782–3789.
- [26] a) D. J. CRAM, R. HORNBY, E. A. TRUESDALE, H. J. REICH, M. H. DELTON, J. M. CRAM, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1757–1768;
b) E. A. TRUESDALE, D. J. CRAM, *J. Org. Chem.* **1979**, *45*, 3974–3981.
- [27] E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, University of California, Los Angeles, **1972**, S. 127.
- [28] A. RIECHE, H. GROSS, E. HÖFT, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 88–94.
- [29] M. PSIORZ, R. SCHMID, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1825–1828.
- [30] H. J. REICH, D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *91*, 3534–3543.
- [31] E. A. TRUESDALE, D. J. CRAM, *J. Org. Chem.* **1979**, *45*, 3974–3981.
- [32] H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID, H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *42*, 1653–1658.
- [33] a) T. CURTIUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023–3041;
b) P. A. S. SMITH, *Org. React.* **1945**, *3*, 337–449.
- [34] A. WURTZ, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1837**, *27*, 242.

- [35] O. BAYER, *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257–272.
- [36] K. FINDEISEN, K. KÖNIG, R. SUNDERMANN in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) E4* (Hrsg.: H. HAGEMANN), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1983**, S. 738–784.
- [37] D. E. GILES, *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Cyanates and related compounds*, in S. PATAI, *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, Teil 1, John Wiley & Sons Inc., New York, **1976**; sowie dort zitierte Literatur.
- [38] F. VÖGTLE, *Chem. Ztg.* **1971**, 96, 396–403.
- [39] H. HOPF, W. GRAHN, D. G. BARRETT, A. GERDES, J. HILMER, J. HUCKER, Y. OKAMOTO, Y. KAIDA, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 841–845.
- [40] A. E. FINHOLT, C. D. ANDERSON, C. L. AGRE, *J. Org. Chem.* **1952**, 18, 1338–1340.
- [41] D. J. CRAM, N. L. ALLINGER, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 77, 6289–6294.
- [42] a) H. HOPF, *Angew. Chem.* **1971**, 84, 471–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 11, 419–472;
b) J. KLEINSCHROTH, H. HOPF, *Angew. Chem.* **1978**, 91, 336; ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 18, 329;
c) H. HOPF, I. BÖHM, J. KLEINSCHROTH, *Org. Synth.* **1980**, 60, 41–48;
d) K. BROSCINSKI, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1983**;
e) D. J. CRAM, H. J. REICH, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 91, 3517–3527.
- [43] C. BECK, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1998**, S. 116–118.
- [44] J. Hillmer, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1991**.
- [45] S. SANKARARAMAN, H. HOPF, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, University of California, Los Angeles, **1972**.
- [47] a) D. B. DESS, J. C. MARTIN, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4156–4158;
b) D. B. DESS, J. C. MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277–7287.
- [48] a) A. J. MANUSCO, D. SWERN, *Synthesis* **1981**, 165–185;
b) T. T. TIDWELL, *Synthesis* **1990**, 857–870.
- [49] E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, University of California, Los Angeles, **1972**, S. 63.
- [50] H. G. O. BECKER, W. BERGER, G. DOMSCHKE, E. FANGHÄNEL, J. FAUST, M. FISCHER, F. GENTZ, K. GEWALD, R. GLUCH, R. MAYER, K. MÜLLER, D. PAVEL, H.

- SCHMIDT, K. SCHOLLBERG, K. SCHWETLICK, E. SEILER, G. ZEPPENFELD, *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig **1996**, S. 399.
- [51] H. C. A. VAN LINDERT, A. KOEBERG-TELDER, H. CERFONTAIN, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 379–388.
- [52] H. C. A. VAN LINDERT, J. A. VAN DOORN, B. H. BAKKER, H. CERFONTAIN, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 167–178.
- [53] L. FIELD, F. A. GRUNWALD, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 946–953.
- [54] H. CHRISTOPH, H. HOPF, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] Das hierfür verwendete CDCl_3 wurde wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der zu lösenden Substanz vorher über eine kurze Aluminiumoxid N Säule filtriert.
- [56] D. Y. CURTIN, E. J. GRUBBS, C. G. MCCARTY, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2775–2786 und dort zitierte Literatur.
- [57] I. NINOMIYA, T. NAITO, *Photochemical Synthesis*, Academic Press, New York **1989**, S. 214, 222.
- [58] G. KAUPP, E. TEUFEL, H. HOPF, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 215–217.
- [59] A. PADWA, W. BERGMARK, D. PASHAYAN, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2653–2660.
- [60] Als Lösungsmittel wurden untersucht: Aceton, Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, Dimethylsulfoxid, 1,4-Dioxan, Ethanol, Ethylacetat, Isopropanol, Methanol, Toluol, Tetrahydrofuran.
- [61] Die Berechnungen wurden durchgeführt auf einer Indigo 2-Workstation (Silicon Graphics International) mit dem Programmpaket *SPARTAN* (SGI Versionen 4.1.1. und 5.0.3. GL) der Wavefunction Inc., Irvine (Calif.), © **1991–1997**.
- [62] M. J. S. DEWAR, E. G. ZOEBISCH, E. F. HEALY, J. J. P. STEWART, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [63] a) J. J. P. STEWART, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220;
b) J. J. P. STEWART, *J. Comp.-Aided Mol. Design* **1990**, *4*, 1–105;
c) J. J. P. STEWART, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320–341.
- [64] C. BECK, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1998**, S. 80–81.

- [65] J. R. GRUNWELL, N. A. MARRON, S. I. HANHAN, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1559–1562.
- [66] vgl. aber E. L. LOVERIDGE, B. R. BECK, J. S. BREDSHAW, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 221–222.
- [67] a) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed. (Hrsg.: R. C. WEAST, M. J. ASTLE, W. H. BEYER), CRC Press Inc., Boca Raton **1985**.
b) ANDRUSSOW, *Viskosität von Flüssigkeiten in Landolt-Börnstein-Roth Scheel, Physikalisch-Chemische Tabellen*, 6. Aufl., Band II/5a.
- [68] C. BECK, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1998**, S. 94, 174.
- [69] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**, S. 105.
- [70] Für diese Messung danke ich Herrn Dr. J.-P. DESVERGNE.
- [71] G. KAUPP in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, IV/5a – *Photochemie* (Hrsg.: E. MÜLLER), Thieme Verlag, Stuttgart **1975**, S. 279
- [72] I. DIX, persönliche Mitteilung.
- [73] C. L. BRADFORD, S. A. FLEMING, S. C. WARD, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4189–4192.
- [74] Y. ITO, B. BORECKA, J. TROTTER, J. R. SCHEFFER, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6083–6086.
- [75] Für die potentiometrische Bestimmung der pK_s-Werte von Verbindung **20** danke ich Herrn Dr. B. KÖNIG; hierzu wurde eine Lösung des Diamins **20** in 95% Methanol ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gegen einen vierfachen Überschuß an Perchlorsäure (60% p.a., Fa. Merck) titriert und mit Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (20%, Fa. Merck) rücktitriert.
- [76] Die Säureexponenten von *trans*-Zimtsäure bzw. Phthalsäure wurden bei 25 °C in verdünnter wäßriger Lösung bestimmt; siehe: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Ed. (Hrsg.: D. R. LIDE, H. P. R. FREDERIKSE), CRC Press Inc., Boca Raton, New York, London, Tokyo **1996–1997**, S. 8-52, 8-53.
- [77] a.) D. D. PERRIN, W. L. F. ARMAREGO, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford **1988**;
b.) J. LEONARD, B. LYGO, G. PROCTER, *Praxis der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.

- [78] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**, S. 98, 138.
- [79] G. M. SHELDRICK, Universität Göttingen.
- [80] a.) C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1953**, A220, 104–116;
b.) C. G. HATCHARD, C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1956**, A235, 518–536.
- [81] Herstellung dieser Pufferlösung: ein Gemisch aus einer 1N wäßrigen Natriumacetat-Lösung (600 mL) und 1N Schwefelsäure (360 mL) wird mit bidestilliertem Wasser auf 1 L aufgefüllt; pH = 4.26.
- [82] J. G. CALVERT, J. N. PITTS JR., *Photochemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney **1966**, S. 784.
- [83] H. HOPF, I. BÖHM, J. KLEINSCHROTH, *Org. Synth.* **1980**, 60, 41–48.
- [84] E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, Univ. of California, Los Angeles **1973**, S. 112.
- [85] E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, Univ. of California, Los Angeles **1973**, S. 122.
- [86] J. C. SAUER, *Org. Synth. Coll. Vol. 4*, **1963**, 813–815.
- [87] a.) H. HOPF, *Angew. Chem.* **1971**, 84, 471–472; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1971**, 11, 419–472;
b.) J. KLEINSCHROTH, H. HOPF, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 336–337; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1979**, 18, 329–330;
c.) K. BROSCINSKI, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1983**.
- [88] C. BECK, *Dissertation*, TU Braunschweig **1998**, S. 127–128.
- [89] a.) D. B. DESS, J. C. MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277–7287;
b.) R. E. IRELAND, L. LIU, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2899–2903.
- [90] H. C. A. VAN LINDERT, J. A. VAN DOORN, B. H. BAKKER, H. CERFONTAIN, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 167–178.
- [91] H. CHRISTOPH, H. HOPF, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] C. BECK, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1998**, S. 124.
- [93] D. H. WADSWORTH, S. M. GEER, M. R. DETTY, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3662–3668.
- [94] M. PSIORZ, R. SCHMID, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1825–1828.

- [95] Hierbei handelt es sich um den Schmelzpunkt von enantiomerenreinem (–)-[2.2]Paracyclophan-4-methylcarboxylat, das aus Essigsäureethylester umkristallisiert wurde;
E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, Univ. of California, Los Angeles **1973**, S. 114.
- [96] Die Zuordnung der Signale erfolgt in Anlehnung an:
L. ERNST, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 494–497.
- [97] E. A. TRUESDALE, *Dissertation*, Univ. of California, Los Angeles **1973**, S. 127.
- [98] E. A. TRUESDALE, D. J. CRAM, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3974–3981.
- [99] A. SENIER, P. H. GALLAGHER, *J. Chem. Soc.* **1918**, 113, 28–35.
- [100] E. R. BLOUT, D. C. SILVERMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1442–1443.
- [101] G. KAUPP, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 606–609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1992**, 31, 592–595.
- [102] A. PHILIP, P. I. ITTYERAH, *Indian J. Appl. Chem.* **1963**, 26, 168–170.